

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

116. BAND

DRITTES UND VIERTES HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT



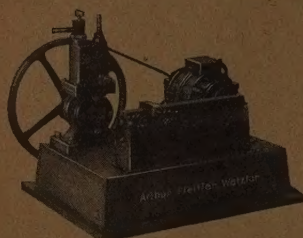
MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1939

Z. anal.
Chem.

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor

ist die

**Laboratoriums-Kleinpumpe
für Vakuum und Druckluft**

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuum-pumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Band 116

Inhaltsverzeichnis

Heft 3 u. 4

Originalabhandlungen

	Seite
Quitmann, E. und Cauer, H., Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft (mit 2 Abbildungen)	81
Hackl, O., Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Fluor-Bestimmung in Silicat-Gesteinen	92
Zeutzius, J., Über eine einfache Methode zur Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen (mit 1 Abbildung)	102
Ringbom, A. und Sundman, F., Zur Theorie und Praxis der licht-elektrischen Maßanalyse (mit 4 Abbildungen)	104
Spacu, P. und Niculescu, M., Über die quantitative Trennung des Eisens von Kupfer und Mangan und die Bestimmung dieser Elemente (mit 1 Abbildung)	119

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Atomgewichte [Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie (G. P. Baxter, M. Guichard, O. Hönigschmid und R. Whytlaw-Gray)]	123
Qualitative Analyse [M. B. Rane und K. Kondaiah, A. R. Middleton und G. T. Wernimont, S. L. Archangelowa, M. Stschigol und N. Dubinski, L. W. N. Godward und A. M. Ward, A. D. Worobjewa, P. Wukolow, A. Reich, N. A. Tananajew, F. P. Dwyer, R. H. Bullard, J. S. Knapper, K. A. Craig und G. C. Chandlee, W. I. Kosakow,	

Fortsetzung III. Umschlagseite

Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft.

Von

Dr. phil. E. Quitmann und Dr. phil. H. Cauer.

Abteilungsleiter i. H. G. A.

Wiss. Mitglied i. H. G. A.

Aus dem Hygienischen Institut der Reichshauptstadt Berlin

(Direktor: Dr. Th. Sütterlin).

[Eingegangen am 4. Januar 1939.]

Nach physikalisch-meteorologischen und chemisch-meteorologischen Untersuchungen in den letzten 30 Jahren nimmt man an, daß als Nebelkerne, d. h. Kondensationskerne des atmosphärischen Wasserdampfes, annähernd runde Teilchen vom Radius $r = 10^{-8}$ bis 10^{-4} cm dienen. Diese Teilchen können fest, flüssig oder gasförmig sein. Vom Radius $r = 5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-4} dürfte das Wachstum dieser Nebelkerne vornehmlich durch physikalische Ursachen, wie molekulare Anziehung, Oberflächenspannung [nach P. Lenard¹⁾] und elektrische Ladung [nach A. Wigand²⁾], bedingt sein. Über einen Durchmesser von 3μ ($3 \cdot 10^{-4}$ cm) hinaus vergrößern sich die Tröpfchen sodann nur noch durch Zusammenfließen infolge Turbulenz, Absinken und gelegentlich wohl auch durch die Wirkung von Ultraschallwellen. Das Wachstum durch Zusammenfließen erreicht bei einem Durchmesser von etwa 3 mm sein Ende, da die Tröpfchen dann beim Fallen wieder in kleinere Teilchen zerreißen. Bei dem ersten Wachstumssprung kleinster Teilchen von annähernd molekularer Größenordnung mit $r = 10^{-8}$ cm bis $r = 5 \cdot 10^{-7}$ cm dürften jedoch vornehmlich chemische Ursachen (der hygroskopische Charakter der Teilchen bzw. der komplexsalzähnliche Einbau von Wasser in die Moleküle) für ihre Vergrößerung maßgebend sein. Außerdem können nach W. Findeisen³⁾ besonders in höheren Luftschichten auch Sublimationskerne eine ausschlaggebende Bedeutung für das Wettergeschehen besitzen. Sie sollen vornehmlich der Größenordnung der kleinen Kondensationskerne entsprechen und aus terrestrischem Staub (Quarkristallen), feinsten, von der Sonne eingeschossenen Materieteilchen und vor allem aus Rest-Eiskristallen bestehen. Zweifellos wird hierbei auch eine Reihe chemischer Verbindungen, die bei tiefen Temperaturen aus dem flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand in die kristalline Form übergehen, von ausschlaggebender Bedeutung sein.

¹⁾ Deutsche Physik, I (1936). — ²⁾ Meteorol. Ztschrift. 30, 10 (1913).

— ³⁾ Meteorol. Ztschrift. 30, 121 (1938).

Zur Entscheidung dieser Fragen konnten bisher nur die Analysen der natürlichen Niederschläge und die Untersuchungen der auf der Konimeterplatte festgehaltenen Teilchen herangezogen werden. Natürliche Niederschläge stehen aber nicht täglich zur Verfügung und von den auf der Konimeterplatte niedergeschlagenen Nebelkernen können im wesentlichen nur die festen Teilchen chemisch analysiert werden. Dieser Mangel an chemischen Untersuchungsmöglichkeiten hat dazu geführt, daß J. Aitken¹⁾ viele Jahre seiner Untersuchungstätigkeit hindurch der Ansicht war, daß die Tröpfchenbildung ausschließlich an festen Teilchen anorganischer oder organischer Herkunft stattfindet. Andere Forscher, besonders Lenard²⁾, haben dann auf die große Bedeutung der durch ultraviolettes Licht und andere Einflüsse in der Atmosphäre entstehenden hygroskopischen Gase als Nebelkerne hingewiesen. G. Melander³⁾ zeigte etwa zur gleichen Zeit die Bedeutung der mit Spritzwasser in die Luft gelangenden, wasseranziehenden Meeressalze, und Wigand⁴⁾ war nach den Ergebnissen seiner Untersuchungen der Anschauung, daß eine Kondensation auf festen Teilchen (Staub) praktisch so gut wie nicht in Betracht käme.

Einen Beitrag zur Lösung dieser Fragen, die von entscheidender Bedeutung sind für die Erkenntnis der Wetterbildung und für die Beurteilung, ob Luft als schlecht, gut oder heilsam bezeichnet werden kann, dürfte ein Verfahren liefern, das in einfacher und den natürlichen Verhältnissen entsprechender Weise die Gewinnung von Niederschlag auch aus solcher Luft gestattet, die ohne Kunstgriff keinen Niederschlag abgibt. Eine gewisse Bereitschaft zur Niederschlagsbildung muß allerdings vorhanden sein, d. h. die relative Feuchtigkeit darf nicht wesentlich unter 20% herabsinken. Durch mikroanalytische Untersuchungen dieses durch Abkühlung erzeugten Niederschlags können dann die zur Niederschlagsbildung beitragenden chemischen Stoffe festgestellt werden.

Nach einigen Versuchen wurde hierfür die Niederschlagsbildung auf der Außenwandung künstlich gekühlter Gefäße nach dem alten Prinzip der Taupunktsbestimmung als das geeignetste Verfahren befunden. Zur Kälteerzeugung diente meist schnell verdampfender Äther, ferner nach E. Schöne⁵⁾ Eis oder Kältemischung und ausnahmsweise zur Erzeugung besonders tiefer Temperaturen auch festes Kohlendioxyd (Trockeneis) und flüssige Luft. Um eine zur Ausführung mehrerer Bestimmungen genügende Menge Niederschlag zu erhalten, wurde die Abkühlung der Gefäßwandung nicht nur bis dicht unter den Taupunkt, sondern bis zur Reif- bzw. Eisschichtbildung fortgesetzt. Die Temperatur an der Außenfläche der Kühlgefäße stellt sich, wie Messungen ergeben haben, bei

¹⁾ Meteorol. Ztschrft. 38, 55 (1921). — ²⁾ a. a. O. — ³⁾ Sur la condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère (1897). — ⁴⁾ a. a. O. — ⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 7, 1703 (1874).

Zimmertemperatur auf etwa -5° ein, so daß kein völliges Ausfrieren der Luft erfolgt, sondern eine Kondensation an vorhandenen größeren und hygroskopischeren Nebelkernen, die auch in der Atmosphäre an erster Stelle wirksam sind, und anschließend eine Niederschlagsbildung der Nebelkerne auf der Kühlfläche. Die sich niederschlagenden Tröpfchen dürften wegen der Schnelligkeit des Vorganges überwiegend in der Größenordnung von Kondensations- bzw. Nebelkernen zwischen $r = 5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-4} cm liegen, d. h. also noch unterhalb der Größe, bei der Wachstum durch Zusammenfließen stattfindet. Das nach Aufhebung der Kühlwirkung sich aus dem Reif oder der Eishaut bildende Schmelzwasser wurde aufgefangen und auf seinen Gehalt an Cl' , SO_4'' , SO_3'' , NO_2' , NO_3' , CO_3'' , NH_4' , H_2O_2 und anderen Bestandteilen untersucht. Außerdem wurden der pH -Wert und der Reduktionswert des Niederschlags bestimmt. Um die gefundenen Stoffmengen auf das Luftvolumen beziehen zu können, wurde während des Versuches durch mehrere Ablesungen eines Abmann-Psychrometers das Mittel der relativen Feuchtigkeit der Luft festgestellt und aus diesem und dem aus der Tabelle von Hann-Süring¹⁾ entnommenen Sättigungswert die in 1 cbm Luft enthaltene Wassermenge berechnet oder die Berechnung der absoluten Feuchtigkeit nach der Formel²⁾: $a = fts - (t_s \cdot t_h) \cdot c$ vorgenommen. Aus dieser Zahl und der im Niederschlag gefundenen Konzentration an gelösten Verbindungen ließ sich die Menge der in 1 cbm Luft vorhandenen Nebel auslösenden Stoffe — Nebelkerne — ableiten.

Das geschilderte Verfahren hat schon mehrfach³⁾ zu chemisch-bioklimatischen Untersuchungen Verwendung gefunden und wird zur Zeit auch an anderer Stelle⁴⁾ für Reihenuntersuchungen benutzt.

Die Untersuchung des künstlichen Niederschlages hat gegenüber der Prüfung natürlicher Niederschläge den Vorteil, daß der künstliche Niederschlag zwischen seiner Entstehung und der Untersuchung weniger einer Verunreinigung ausgesetzt ist, während die natürlichen Niederschläge auf dem langen Weg, den sie meist zwischen dem Ort der Entstehung und der Berührung mit dem Boden zurücklegen müssen, Veränderungen ihrer Zusammensetzung (z. B. durch Aufnahme von Ruß) erfahren können.

Zur Gewinnung des künstlichen Niederschlages und zu seiner Untersuchung dienen folgende Vorrichtungen und Verfahren:

Als Kühlgefäß wird bei Anwendung von schnell verdampfendem Äther ein 60 ccm fassender Kolben in der Form eines Fraktionierkolbens

1) Lehrbuch der Meteorologie (1926). — 2) Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 645 (1921). — 3) H. Cauer, Biochem. Ztschrft. 299, 69 (1938). — 4) Nach privater Mitteilung in den chemisch-bioklimatischen Forschungsstellen in Bad Reinerz und Ober-Schreiberhau der Reichsanstalt für das Deutsche Bäderwesen in Breslau.

benutzt (Abb. 28 u. Abb. 29, 2). Sein an dem etwa 20 cm langen Halse hoch angesetztes Ansatzrohr ist im oberen Drittel nach unten gebogen und dient zur Befestigung des Apparates an einem Stativ und zur Verbindung mit einer gut wirkenden Saugpumpe. Als solche wurde eine Wasserstrahlpumpe oder eine elektrisch betriebene Mikropumpe von A. Pfeiffer, Wetzlar, benutzt. Zur Einführung des die Ätherverdampfung bewirkenden Luftstromes dient ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Einleitungsrohr.

Bei der Anwendung von Eis oder Kältemischung¹⁾ als Kühlmittel werden rundkolbenartige Gefäße (Abb. 29, 1 u. 3) mit verhältnismäßig

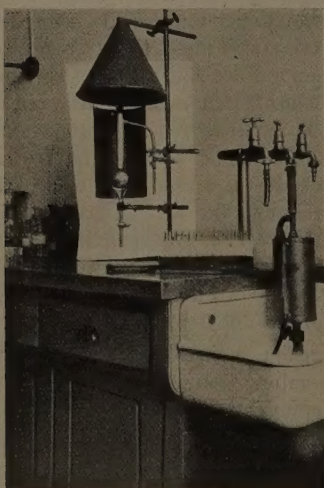


Abb. 28.



Abb. 29.

weitem und langem Hals oder nicht zu enge zylindrische Gefäße mit halbkugelförmigem Boden benutzt. Ihr Inhalt beträgt etwa 0,5 l. Das obere Ende des Kolbenhalses bzw. Zylinders ist, um ein Halten oder Befestigen am Stativ zu erleichtern, mit einer isolierenden Schicht umgeben und trägt dicht oberhalb und unterhalb dieser Wicklung einen etwa 2 cm breiten Rand, der beim Einfüllen von Kältemischung in das Gefäß das Herabtropfen von Schmelzwasser auf die Kondensationsfläche verhindern soll. Zum Einfüllen der Kältemischung dient ein größerer, gut passender Trichter mit weitem Rohr.

¹⁾ Beispiele für Kältemischungen:

- a) 1 Kochsalz + 2 Eis = etwa - 20°
- b) 5 Kochsalz + 5 Ammonsalpeter + 12 Eis = etwa - 40°
- c) 5 Chlorkalzium (krystallis.) + 4 Eis . . = etwa - 50°

Kleinere Gefäße obiger Art werden auch bei Kühlung durch festes Kohlendioxyd (Trockeneis) und durch flüssige Luft benutzt. Zum Einbringen des Trockeneises in den Kolben dient eine Tiegelzange, während zum Einführen der flüssigen Luft eine spritzflaschenähnliche Vorrichtung zur Anwendung kommt. Als Material zur Herstellung der Kühlgefäße wird reines Glas, auf Hochglanz poliertes Aluminium (Abb. 28 u. 29, 1 u. 2) oder verchromtes, poliertes Messing (Abb. 29, 3) verwendet. Zum Schutz der Kühlgefäße werden bei Regen und zu starkem Wind ein Schutzdach und ein Schutzschild (Abb. 28) an dem das Gefäß haltenden Stativ befestigt. Zum Auffangen des sich nach Aufhören der Kühlwirkung auf der Kolbenoberfläche bildenden Schmelzwassers dient ein kleines, von dem Stativ getragenes, trichterförmiges Gefäß aus alkaliarmem Glas (Abb. 28, unter dem Kolben). Sein etwa 2 *ccm* bzw. 10 *ccm* fassendes, graduiertes Trichterrohr ist unten mit einem Schlifffahn mit kleiner Spitze verschlossen. Zur Ausführung der Analyse werden kleine, 2 *ccm* fassende, aus alkaliarmem Glas hergestellte Reagentgläser verwendet. Sie sind 1,5 *cm* lang und 0,5 *cm* weit, besitzen eine Teilung in 0,1 *ccm* und sind am oberen Ende abgeschrägt. Weiterhin werden an analytischen Gerätschaften benötigt: Pipetten mit einer Teilung in 0,001 *ccm*, 0,01 *ccm* und 0,1 *ccm*, Capillaren, einige größere Reagentgläser, Bechergläser, Erlenmeyerkolben, Tropfflaschen, Flaschen mit Vergleichslösung, Reagentglasgestell, Holzblock mit Löchern für die kleineren Reagentgläser, Handzentrifuge, Spiritusbrenner (bei Untersuchungen außerhalb des Laboratoriums), Tüpfelplatte und Farbtafeln nach F. Tödt zur p_H -Wert-Bestimmung und bei elektrometrischen p_H -Wert-Messungen das p_H -Meter „Leverkusen“ von Bergmann und Altmann, Berlin, mit dem der p_H -Wert noch in 0,1 *ccm* Flüssigkeit bestimmt werden kann. Zur Ermittlung der Luftfeuchtigkeit wurde ein Aßmann-Psychrometer angewendet.

Bei Benutzung von Äther als Kühlmittel nimmt ein Versuch etwa folgenden Verlauf: Der am Stativ befestigte Kolben wird mit einer geeigneten Pumpe in Verbindung gesetzt; dann werden etwa 60 *ccm* Äther durch das obere Ende des Einleitungsrohres und mit Hilfe eines kurzen Schlauches in den Kolben eingesaugt. Der auf eine Geschwindigkeit von etwa 2 Liter in 1 Min. eingestellte Luftstrom verdampft dann innerhalb einer Viertelstunde (je nach Lufttemperatur zwischen 10 und 30 Min.) den Äther, dessen Dämpfe, bei Benutzung einer Mikropumpe, durch einen längeren Schlauch fortgeleitet werden müssen. Während die Temperatur des verdampfenden Äthers von Zimmertemperatur auf annähernd -24°C absinkt, bildet sich auf der Kolbenaußenfläche in einigen Minuten ein bald gefrierender Niederschlag, der eine Temperatur von etwa -5° bis -6° annimmt. Nach Erschöpfung des Äthervorrates tritt ein Schmelzen des gefrorenen Überzuges ein, und das Schmelzwasser kann in einer Menge von durchschnittlich 0,8 *ccm* in dem Trichtergefäß aufgefangen

oder auch durch Abtupfen und Abstreichen mit dem abgeschrägten Ende der graduierten Reagensrohre zur chemischen Analyse gesammelt werden.

Erforderliche Kältemischung wird im Kolben selbst hergestellt; dieser wird anschließend in dem zu untersuchenden Luftraum aufgehängt. Da bei Gefäßen mit 0,5 l Inhalt der Kolben ziemlich lange Zeit eine niedrige Temperatur bewahrt, so kann man die Niederschlagsbildung über 1 Stde. lang fortsetzen und dadurch etwas größere Mengen, d. h. etwa 8–10 *ccm* Schmelzwasser gewinnen. Der Kolbeninhalt muß währenddessen durch Schwenken oder Umrühren öfters gut gemischt werden. Die Unterbrechung der Kühlwirkung geschieht durch Ausschütten des Kolbeninhaltes und Einbringen von Wasser in das Gefäß, wobei besonders auf die Fernhaltung jeglicher Salzsäure von der Kühlfläche zu achten ist. Das Schmelzwasser wird im untergestellten Trichtergefäß (10 *ccm* Rohrinhalt) aufgefangen und der Analyse unterworfen.

Bei der Benutzung von Trockeneis zur Kühlung wird dieses in kleinen Stücken mit einer Tiegelszange in das Kühlgefäß eingeführt, bis der Kolben etwa zur Hälfte damit angefüllt ist. Flüssige Luft wird aus dem Vorratsgefäß mit der spritzflaschenähnlichen Vorrichtung und einem kleinen Gummigebläse in das Versuchsgefäß hinübergedrückt. Diese beiden stark wirkenden Kühlmittel wurden selten benutzt, da sich bei ihrer Verwendung bei Lufttemperaturen über 0° meist nur ein lockerer, leicht abfallender Niederschlag auf der Kühlfläche bildet.

Mit Beginn der Kondensationsversuche ist stets auch das Abmann-Psychrometer in Gang zu setzen und mehrfach abzulesen, um einen Durchschnittswert für die Luftfeuchtigkeit in der Versuchszeit zu erhalten.

Die Analyse des aufgefangenen Niederschlags lehnt sich an die Untersuchung des Leitungswassers an¹⁾ und wird durch Erzeugung von Trübungen oder Färbungen in mindestens 0,2 *ccm* des Schmelzwassers durchgeführt. Zur Bestimmung des Trockenrückstandes mit der Mikrowaage werden größere Mengen des Niederschlags benötigt.

Wenn Anhaltspunkte für die Höhe des zu ermittelnden Gehaltes fehlen, so wird zuerst in einer als Vorversuch anzusehenden Bestimmung der ungefähre Gehalt ermittelt und dann in einem zweiten Versuch die gesuchte Menge genau bestimmt unter Verwendung nur weniger, dieser Menge entsprechender Skalastufen.

Der Chloridgehalt wird durch Vergleich der nach Silbernitratzusatz entstehenden Trübung mit einer aus einer Vergleichslösung erhaltenen Skala festgestellt. Hierzu werden 0,2 *ccm* Schmelzwasser mit 0,02 *ccm* 25%iger Salpetersäure und 0,04 *ccm* Silbernitratlösung versetzt. Die Silbernitratlösung kommt bei höherem Chloridgehalt als 0,1 n-, bei niedrigerem Chloridgehalt der Luft als 0,01 n-Lösung zur Anwendung.

¹⁾ Einheitsverfahren für Wasseruntersuchungen (1936).

Zu Vergleichslösungen wird eine Natrium- oder Ammoniumchloridlösung mit einem Gehalt von $100 \gamma \text{ Cl'}$ bzw. $10 \gamma \text{ Cl'}$ in 1 ccm benutzt. Als Stufen der Skala werden $0,5 \gamma$, $1,0 \gamma$, $2,0 \gamma$ usw. bis höchstens $10 \gamma \text{ Cl'}$ entsprechende Mengen der Chloridlösung in kleine Reagensgläschen hineinpipettiert und mit destilliertem Wasser auf $0,2 \text{ ccm}$ aufgefüllt. Nach Zusatz von $0,02 \text{ ccm}$ Salpetersäure erfolgt zu gleicher Zeit wie bei der zu untersuchenden Probe die Zugabe von $0,04 \text{ ccm}$ Silbernitratlösung und die Bestimmung des Cl' -Gehaltes in der Probe durch Vergleich mit der Skala. Beim Einfüllen der Lösungen an den Wandungen der Röhrchen haftenbleibende Tropfen können durch Schleudern in der Handzentrifuge zur Vereinigung mit der Hauptmenge der Flüssigkeit gebracht werden. Bei zu hohem Chloridgehalt (10γ und mehr je $0,2 \text{ ccm}$) wird das Schmelzwasser vor der Analyse mit destilliertem Wasser verdünnt und bei zu geringem Chloridgehalt ($0,5 \gamma$ je $0,2 \text{ ccm}$) durch längeres Einstellen des mit höchstens 1 ccm beschickten Gläschens in ein Becherglas mit siedendem Wasser eingedampft.

Größere Mengen Schmelzwasser und höherer Chloridgehalt gestatten auch eine Titration des Chlorids nach Mohr, am besten in der von I. Bang¹⁾ für die Blutuntersuchung angegebenen Arbeitsweise. Eine abgemessene Menge Schmelzwasser wird zu diesem Zweck zur Trockne eingedampft, der Rückstand durch Anhauchen wieder angefeuchtet und mit $1\text{--}2 \text{ ccm}$ Alkohol und $0,03 \text{ ccm}$ 5%iger Chromatlösung versetzt. Dann wird unter Umrühren mit Silbernitratlösung ($0,1 \text{ n-}$ bzw. $0,01 \text{ n-}$ Lösung oder $0,1 \text{ mg Cl'}$ je 1 ccm) titriert und währenddessen noch etwas Alkohol hinzugefügt, um die Verdünnung durch die Titrationslösung auszugleichen.

Das Analysenergebnis wird sodann in folgender Weise auf die Luftmenge umgerechnet. Aus dem Durchschnitt von mehreren Psychrometerablesungen und dem der Versuchstemperatur entsprechenden Sättigungsgrad [Tabellen von Hann-Süring²⁾] wird, wie oben angegeben, die Menge des in 1 cbm der Luft enthaltenen Wassers ermittelt. Aus dieser Zahl ergibt sich, welches Luftvolumen einer Schmelzwassermenge von z. B. $0,2 \text{ ccm}$ entspricht. In diesem Luftvolumen sind also die in $0,2 \text{ ccm}$ des Niederschlags gefundenen Stoffe enthalten gewesen, und daraus folgt dann der Gehalt von 1 cbm Luft an Stoffen, die sich als Nebelkerne auswirken.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: Silbernitratlösung $0,1 \text{ n} = 16,989 \text{ g}$ Silbernitrat in 1 Liter; $0,01 \text{ n} = 1,698 \text{ g}$ Silbernitrat in 1 Liter; $1,0 \text{ mg Cl'}$ in 1 ccm entspricht $4,7907 \text{ g AgNO}_3$ in 1 Liter; Chloridlösung ($1 \text{ ccm} = 100 \gamma \text{ Cl'}$ $= 0,1648 \text{ g}$ Natriumchlorid oder $0,1508 \text{ g}$ Ammoniumchlorid in 1 Liter bzw. $1 \text{ ccm} = 10,0 \gamma \text{ Cl'}$ $=$

¹⁾ Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 6. Aufl. (1927). — ²⁾ a. a. O.

0,0165 g Natriumchlorid oder 0,0151 g Ammoniumchlorid in 1 Liter). Chromatlösung: 5 g Kaliumchromat in 100 ccm Wasser gelöst. 25%ige Salpetersäure.

Die Sulfate werden ebenfalls nephelometrisch ermittelt, indem die durch Bariumchloridzusatz (0,1 ccm einer 5%igen Lösung und 0,02 ccm Salzsäure) zu 0,2 ccm Schmelzwasser und zu verschiedenen Mengen einer Schwefelsäure bekannten Gehalts entstehende Trübung zur Bestimmung benutzt wird. Als Stufen der Skala werden angesetzt 1,0 γ , 3,0 γ , 5,0 γ , 7,0 γ , 9,0 γ bis etwa 20 γ SO_4'' . Die Beobachtung geschieht am besten etwa 10–15 Min. nach Zusatz der Reagenzien. Nach dem Aufschütteln der Röhrchen erfolgt die Ablesung im durchfallenden Licht gegen einen schwarzen Hintergrund. Die geringste noch bestimmbare Menge beträgt 1,0 γ SO_4'' in 0,2 ccm. Wesentlich über 20 γ je 0,2 ccm Schmelzwasser liegende Konzentrationen werden erst nach entsprechender Verdünnung mit destilliertem Wasser festgestellt.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: Schwefelsäure (1000 γ SO_4'' in 1,0 ccm = 1,021 g Schwefelsäure in 1 Liter bzw. im Verhältnis 1:10 verdünnt: 1 ccm = 100,0 γ SO_4''); 5%ige Bariumchloridlösung; 10%ige Salzsäure.

Die Sulfite werden durch die Zunahme des Sulfatgehaltes nach Oxydation mit Jodlösung ermittelt. Die Oxydation wird durch Zusatz von 0,01–0,1 ccm 0,02 n-Jodlösung zu 0,2 ccm Schmelzwasser bis zur schwachen Gelbfärbung bewirkt; im übrigen wird wie bei der Sulfatbestimmung verfahren. Die Differenz der beiden Sulfatwerte, multipliziert mit dem Faktor 0,8334, ergibt den Gehalt an SO_3'' .

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: 0,02 n-Jodlösung = 2,5834 g Jod in 1 Liter, d. h. 26,0 γ Jod in 0,01 ccm.

Die Nitrite werden dadurch ermittelt, daß 0,2 ccm Schmelzwasser mit 0,1 ccm des Grießschen Reagenses versetzt und nach 15 Min. mit einer zur gleichen Zeit aus Kaliumnitritlösung hergestellten Vergleichsreihe verglichen werden. Die kleinste noch bestimmbare Menge NO_2' beträgt etwa 0,01 γ in 0,2 ccm des Schmelzwassers. Erwärmen auf 70 bis 80° beschleunigt die Reaktion.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: Kaliumnitritlösung, zur Herstellung der Vergleichsreihe benutzt, enthält 1,85 mg Kaliumnitrit in 100 ccm Wasser, also 1 ccm 10 γ NO_2' . Grießsches Reagens wie bei F. P. Treadwell¹⁾ angegeben in zwei Lösungen, eine Lösung mit 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure und eine zweite Lösung, die durch Kochen von 0,2 g Naphthylamin mit 20 ccm Wasser und durch anschließendes Versetzen der abgegossenen Lösung mit 150 ccm Essigsäure hergestellt ist. Vor Gebrauch werden beide

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, 10. Aufl., II, S. 295 (1922).

Lösungen gemischt. Die Lösung ist verwendbar, solange sie noch farblos ist.

Die Nitrate werden neben den Nitriten ermittelt. Hierzu werden 0,2 *ccm* Schmelzwasser mit 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 0,01 *ccm* Harnstofflösung versetzt und längere Zeit (über $\frac{1}{2}$ Stde.) stehen gelassen. Dann wird unter Hinzufügung von 0,3 *ccm* Wasser und Abkühlung 0,01 *ccm* Brucinlösung zugegeben und mit einem Glasstab gut umgerührt. Nach Auftreten der Rotfärbung wird mit rund 1,4 *ccm* Wasser auf 2 *ccm* aufgefüllt und die nach guter Durchmischung entstehende Gelbfärbung mit einer in gleicher Weise hergestellten Vergleichsreihe verglichen. Die kleinste noch bestimmbare Menge NO_3' beträgt ungefähr $1 \gamma \text{NO}_3'$ in 0,2 *ccm* Schmelzwasser.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: Harnstofflösung (5 *g* auf 100 *ccm* in Wasser gelöst); Brucinlösung (0,5 *g* Brucin in 10 *ccm* Eisessig gelöst, in brauner Flasche); Kaliumnitratlösung zur Herstellung der Vergleichsreihe (1,63 *mg* in 100 *ccm* Wasser gelöst, 1 *ccm* enthält $10 \gamma \text{NO}_3'$).

Die Carbonate und die Kohlensäure werden zusammen bestimmt. Bei Abwesenheit von Sulfat und Sulfit kann die durch Zusatz von 0,1 *ccm* Baritlauge zu 0,2 *ccm* Schmelzwasser entstehende Trübung zur Carbonat- bzw. Kohlensäurebestimmung benutzt werden, wobei als Vergleichslösung eine Sodalösung dienen würde. Da aber meistens Sulfate oder Sulfite im Schmelzwasser vorkommen, ist eine genaue Ermittlung der Kohlensäure nicht möglich. Immerhin kann ihre Menge dadurch ungefähr festgestellt werden, daß die nachträglich bestimmten Sulfate von dem ersten Ergebnis abgezogen werden. Noch erkennbar sind etwa 10γ in 0,2 *ccm* Schmelzwasser.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: Gesättigte Baritlösung in einer vor Zutritt der Luftkohlensäure geschützten Vorratsflasche¹⁾, deren Abflußrohr zu einer bis auf den Boden der kleinen Reagensrohre reichenden Spitze ausgezogen ist. Sodalösung (17,7 *mg* calcinierte Soda in 100 *ccm* Wasser gelöst, 1 *ccm* entspricht $100,0 \gamma \text{CO}_3'$).

Das Ammoniak wird dadurch bestimmt, daß man 0,2 *ccm* des Schmelzwassers mit 0,05 *ccm* Nebler-Reagens versetzt und die entstehende Färbung mit einer zu gleicher Zeit angesetzten Vergleichsreihe aus einer Ammoniumchloridlösung vergleicht. Die geringste noch bestimmbare Menge beträgt $0,1 \gamma \text{NH}_4'$ in 0,2 *ccm* Schmelzwasser.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: Nebler-Reagens; Ammoniumchloridlösung (0,3141 *g* NH_4Cl in 1 *l* Wasser gelöst, 1 *ccm* entspricht $100 \gamma \text{NH}_4$; bei Bedarf Verdünnung auf das 10- oder 100fache Volumen).

¹⁾ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 639 (1921).

Auf Wasserstoffsuperoxyd wird nur qualitativ geprüft. Zu seinem Nachweis werden 0,2 *ccm* Schmelzwasser mit 0,05 *ccm* Titansulfatlösung versetzt. Noch nachweisbar sind etwa 5 γ Wasserstoffsuperoxyd in 0,2 *ccm* Wasser. (Bis jetzt konnte noch kein Wasserstoffsuperoxyd festgestellt werden.)

Erforderliches Reagens: 0,5%ige Lösung von Titansulfat in konz. Schwefelsäure.

Die reduzierenden Stoffe werden durch den Jodverbrauch gemessen. Zu 0,2 *ccm* des Schmelzwassers wird eine gemessene Menge 0,02 n-Jodlösung bis zur Bildung eines kleinen Jodüberschusses hinzugefügt. Der Jodüberschuß wird colorimetrisch ebenso wie bei dem Jodbestimmungsverfahren nach Th. v. Fellenberg¹⁾ ermittelt und von der insgesamt angewendeten Jodmenge in Abzug gebracht. Zur Aufnahme des freien Jods dienen hierbei 0,02 *ccm* Chloroform, dessen Durchmischen mit der Lösung durch häufiges Schlagen (etwa 100mal) gegen das freie untere Ende des mit zwei Fingern einer Hand festgehaltenen kleinen Reagensglases erfolgt. Das bis zu einer milchigen Trübung fein verteilte Chloroform wird durch Zentrifugieren wieder zum Tropfen vereinigt und dann das Reagensglas bis zur völligen Klärung der Lösung für $\frac{1}{2}$ Stde. in den Holzblock gestellt. Die Bestimmung des Jodes geschieht durch Vergleich mit einer aus einer Kaliumjodidlösung hergestellten Vergleichsreihe, indem deren Jod durch Ansäuern mit 0,05 *ccm* einer Nitrit enthaltenden Schwefelsäure (der 3 n-Säure werden einige Krystalle Natriumnitrit frisch zugesetzt) freigemacht wird.

Die Menge der reduzierenden Stoffe im Schmelzwasser kann in Milligramm Jod oder in *ccm* 0,01 n-Jodlösung ausgedrückt werden.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: Kaliumjodidlösung (0,132 g Kaliumjodid in 1 l Wasser, 1 *ccm* = 100 γ Jod, bei Bedarf auf das 10fache verdünnt); nitrithaltige Schwefelsäure (3 n = 147 g H₂SO₄ auf 1 l gelöst und mit Nitrit in Spuren versetzt).

Die Bestimmung der p_H-Werte wird nach dem Tüpfelverfahren von F. Tödt (Farbtafel) unter Berücksichtigung der Salz- und Alkoholfehler nach W. Kordatzki²⁾ durchgeführt. Auf die peinlich gesäuberte, trockene Tüpfelplatte bringt man 0,1–0,2 *ccm* Schmelzwasser und versetzt sie mit 0,01 bis 0,02 *ccm* Methylrot. Je nach den nun auftretenden Färbungen wird die Bestimmung in einer neuen Probe Schmelzwasser mit einem passenden anderen Indikator wiederholt und meist das Ergebnis noch mit einem dritten Indikator kontrolliert. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt etwa $\pm 0,1$ –0,2 der p_H-Wert-Einheit.

¹⁾ Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jodes (1926); vgl. diese Ztschrft. 70, 352 (1927); Th. v. Fellenberg und G. Lunde, Biochem. Ztschrft. 152, 116 (1924); Biochem. Ztschrft. 175, 162 (1926). —

²⁾ Taschenbuch der praktischen p_H-Messung (1935).

Erforderliche Indikatorenlösungen:

1. Bromphenolblau 0,04% in Alkohol; $p_H = 2,8-4,6$; (Salzfehler bei 0,001 n = +0,25; Alkoholfehler bei 10% = +0,06).

2. Bromkresolgrün 0,04% in Alkohol; $p_H = 3,8-5,4$ (Salzfehler bei 0,005 n = +0,09; Alkoholfehler bei 10% = +0,10).

3. Methylrot 0,2% zu 70%igem Alkohol; $p_H = 4,4-6,3$ (Salzfehler bei 0,001 n = +0,17; Alkoholfehler bei 10% = -0,10).

4. Bromkresolpurpur 0,04% in Alkohol; $p_H = 5,1-6,7$ (Salzfehler bei 0,001 n = +0,13; Alkoholfehler bei 10% = +0,10).

5. Bromthymolblau 0,04% in Alkohol; $p_H = 6,3-7,6$ (Salzfehler bei 0,001 n = +0,19; Alkoholfehler bei 10% = +0,10).

6. Phenolrot 0,04% in Alkohol; $p_H = 6,7-8,4$ (Salzfehler bei 0,001 n = +0,35; Alkoholfehler bei 10% = +0,10).

7. Kresolrot 0,04% in Alkohol; $p_H = 7,1-8,8$ (Salzfehler bei 0,001 n = +0,17; Alkoholfehler bei 10% = +0,10).

8. Thymolblau 0,04% in Alkohol; $p_H = 8,0-9,1$ (Salzfehler bei 0,001 n = +0,25; Alkoholfehler bei 10% = +0,10).

Der p_H -Wert läßt sich auch elektrometrisch mit dem p_H -Meter „Leverkusen“ ermitteln, mit dem derartige Bestimmungen noch in 0,1 ccm Flüssigkeit durchgeführt werden können.

Um Anhaltspunkte zu geben, in welcher Konzentration verschiedene Inhaltsstoffe des Schmelzwassers auftreten, seien abschließend einige Ergebnisse mitgeteilt, die von zwei nachträglich ausgeführten Versuchen herrühren. Beigefügt sind die entsprechenden Untersuchungsergebnisse von Proben der während dieser Versuche gefallenen Niederschläge.

Datum des Ver- suchs	Bezeichnung der Probe	Gehalt der Wasserproben an: (als γ in 0,2 ccm, bzw. ccm 0,01 n-Jodlösung auf 0,2 ccm)							Nebelkerne der Luft: (als γ in 1 cbm Luft)			
		p_H	NH_4'	NO_2'	Cl'	SO_4''	Red.- wert		NH_4'	NO_2'	Cl'	SO_4''
6. 1. 39	Schmelzwasser	5,3	2,0	0,02	3,0	1,5	0,02		45,0	0,45	67,5	33,8
	Niederschlag	4,9	0,3	0,07	0,3	0,6	0,02		—	—	—	—
16. 1. 39	Schmelzwasser	6,3	2,0	0,01	2,0	10,0	0,03		85,0	0,43	85,0	425,0
	Niederschlag	4,4	0,2	0,02	0,5	20,0	0,02		—	—	—	—

Bei diesen Versuchen hat sich ein Unterschied zwischen dem künstlich gewonnenen Kondensat (Schmelzwasser) und dem zu gleicher Zeit gefallenem Niederschlag ergeben. Dieser Unterschied dürfte verschwinden, wenn das Kondensat aus der Bildungszone des natürlichen Niederschlages gewonnen würde.

Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Fluor-Bestimmung in Silicat-Gesteinen.

Von

Oskar Hackl.

(Chemisches Laboratorium der Geologischen Landesanstalt, Wien.

[Eingegangen am 12. Januar 1939.]

Zwecks Prüfung der Empfindlichkeitsgrenze des bereits beschriebenen Verfahrens zur Fluorbestimmung mit Titanperoxyd¹⁾ wurden zweimal je 5 g wasserfreie Soda in 30 *ccm* heißem Wasser gelöst; nach Abkühlen mit Schwefelsäure (1:1) wurde fast neutralisiert, mit Wasserstoffsuperoxyd und 1,0 *ccm* Titansulfatlösung (1,02 mg TiO₂) und dann mit Schwefelsäure bis zur eben deutlich sauren Reaktion (Gelbfärbung) versetzt. Nach Zugabe von je 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) im Überschuß wurde auf 50 *ccm* aufgefüllt; nachdem im Colorimeter Weller-Hillebrand völlige Farbgleichheit konstatiert war, erfolgte Zusatz von Natriumfluoridlösung zu einer der beiden Proben, und zwar in Anteilen von je 0,1 *ccm* (= 0,1 mg F). Bei 0,3 *ccm* wurde ein sehr geringer Unterschied merklich, der bei 0,4 *ccm* ganz deutlich war. Die Grenze der Bestimmbarkeit liegt also bei ungefähr 0,3 mg F, das sind bei 1 g Einwage 0,03% F.

Eine weitere Verschärfung der Empfindlichkeit durch wesentlich stärkeres Konzentrieren ist kaum möglich, und so bleibt zur Steigerung der Genauigkeit nur Vergleich einer höheren Schicht im Duboscq-colorimeter, womit aber auch nicht viel mehr erreicht wird. Die Anwendung einer verdünnteren Standard-Fluorlösung hat keinen Zweck, weil die Abschwächung nicht genügend stark ist. Es bleibt also nur noch der Versuch, weniger Titan anzuwenden: Mit 2,0 *ccm* einer zehnfach schwächeren, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierten Titanlösung (= 0,2 mg TiO₂) ergab sich bei sonst völlig gleichen Versuchen wie früher, daß sogar bei 0,5 mg F (0,5 *ccm* einer Lösung von 0,1950 g Ammoniumfluorid in 100 *ccm* Wasser; Natriumfluorid ist manchmal viel weniger rein) noch keine deutliche Abschwächung merklich war. Es wird also durch weniger Titan keine Verbesserung erreicht.

Da hier meist nur sehr geringe Farbunterschiede vorhanden sind, so ist ein richtiges Colorimeter der sonst vielfach üblichen Verwendung gleich großer Bechergläser entschieden vorzuziehen. Mit besonderer Sorgfalt ist darauf zu sehen, daß die Entwicklung der Kohlensäurebläschen vor der Farbvergleichen größtenteils schon beendet ist, weil sonst durch Gasbläschen am Boden der Gefäße oder an der unteren

¹⁾ O. Hackl, diese Ztschrft. 97, 254 (1934). I. M. Korenman, vgl. diese Ztschrft. 98, 60 (1934).

Fläche des Tauchstabes (besonders beim Duboscqcolorimeter) sehr große Fehler entstehen.

Was Beeinflussungen durch andere Bestandteile betrifft, so stört Titan die Probe nicht, weil es bei der Vorbehandlung beseitigt wird.

Chrom, das durch die Aufschließung zu gelbem Chromat oxydiert wird, stört ebenfalls nicht, weil es durch das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung schließlich wieder reduziert wird.

Eine Verminderung der Bleichwirkung des Fluors durch Aluminium¹⁾ kommt auch nicht in Betracht, weil letzteres bei der Vorbehandlung gleichfalls entfernt wird.

Uran würde stören, wird aber bei dem sehr kleinen Urangelalt der Silicatgesteine von durchschnittlich 5×10^{-6} g/1 g²⁾ wohl kaum jemals praktisch eine Rolle spielen.

Ähnlich liegt die Sache auch bezüglich Molybdän (dessen Gehalt von derselben Größenordnung ist) und Cer (0,02% als seltene Erden), die mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls eine Farbreaktion geben.

Vanadium, dessen Gehalt selten 0,1% V₂O₃ erreicht, könnte aber stören, da bei der Fluorbestimmung eine viel stärkere Konzentration vorhanden ist als bei der Titanbestimmung. Nach meinen Versuchen darüber gibt eine Lösung von 1,6 mg Ammoniummetavanadat (= 1 mg V₂O₃ = 0,1%) in verdünnter Schwefelsäure, die man auf 50 ccm verdünnt, eine recht deutliche Färbung mit Wasserstoffsuperoxyd. In 100 ccm ist sie wesentlich schwächer, aber für die Colorimetrie kleinster Fluormengen wohl noch von Einfluß. In 250 ccm ist die Färbung nur mehr sehr schwach und kaum mehr von Einfluß. Groves³⁾ empfiehlt Ausfällung des Vanadins mit Silbersulfat in mit Schwefelsäure (gegen Methylrotpapier) neutralisierter Lösung und nach längerem Stehen Entfernung des Silbers durch Natriumchlorid, was wohl nur sehr selten erforderlich sein wird. Hillebrands⁴⁾ Tabelle über 57 Gesteine weist nämlich nur einen Fall auf, der beträchtlich über 0,05% V₂O₃ hinausgeht.

Phosphorsäure schwächt bekanntlich die Titanperoxydfärbung, wirkt aber nach G. Steiger in den hier vorliegenden kleinen Mengen nicht störend.

Über eine vielleicht ähnliche abschwächende Wirkung der Borsäure war bisher nichts bekannt. Nach meinen Versuchen läßt sich sogar in 50 ccm 4%iger Borsäurelösung, die 1,0 ccm Titansulfatlösung (1,0 mg

¹⁾ W. F. Hillebrand, Analyse d. Silicat- u. Carbonat-Gesteine, 2. Aufl., S. 204 (1910); D. Dahle, Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 20, 505 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 3203 (1937). — ²⁾ A. W. Groves, Silicate Analysis, S. 173 (1937); Ida und W. Noddack, Angew. Chem. 49, 1, 2 (1936). — ³⁾ a. a. O. S. 135. — ⁴⁾ United States Geological Survey, Bulletin 167, 50 (1900).

TiO_2) und Wasserstoffsuperoxyd enthalten, keine schwächere Färbung gegenüber dem gleichen Versuch mit Wasser statt Borsäure bemerken. Übrigens ist ja bei der Titancolorimetrie in der Haupt-Einwage die Borsäure durch die Ammoniakfällungen entfernt. Bei der Fluorcolorimetrie wäre es allerdings möglich, daß durch Borsäure die Bleichwirkung des Fluors auf Titanperoxyd gehemmt wird, doch liegt hierüber noch keine Untersuchung vor.

Die Titanmethode besitzt auch in obiger Form noch immer nicht die für die durchschnittlichen Mengen Fluor genügende Empfindlichkeit, weshalb ich auch Versuche über die Eisenrhodanidmethode¹⁾ ausführte. Die Methode von Foster läßt sich gleichfalls dadurch verbessern, daß man zur Vermeidung persönlich beeinflusster Kurven ähnlich wie bei der Titanmethode zur Vergleichslösung eine Fluor-Standardlösung von 0,1 mg oder 1 mg F in 1 ccm zusetzt. In gleiche Bechergläschen wurden je 50 ccm Wasser mit 5,0 ccm Eisenchloridlösung²⁾ ($= 0,5 \text{ mg Fe}$) und 2,0 ccm Kaliumrhodanidlösung (10%ig) gegeben. Eine der beiden völlig gleich gefärbten Proben erhielt einen Zusatz von Ammoniumfluoridlösung (0,1950 g in 100 ccm $= 0,1 \text{ mg F/1 ccm}$). Bei kleinen Zugaben bis zusammen 1,0 ccm war noch kein Unterschied merklich; erst bei $1\frac{1}{2} \text{ ccm}$ entstand ein solcher, der bei 2,0 ccm ($= 0,2 \text{ mg F}$) deutlich war, auch als die Vergleichsprobe mit 2 ccm Wasser auf genau gleiche Verdünnung gebracht wurde.

Dieselben Versuche mit nur je 1,0 ccm Eisenchloridlösung ($= 0,1 \text{ mg Fe}$) und 1,0 ccm 1%iger Kaliumrhodanidlösung zeigten schon bei Zugabe von 0,1 ccm obiger Fluoridlösung einen merklichen Unterschied, der bei 0,2 ccm ganz deutlich war. Demnach sind mit so kleinen Mengen Eisen und Rhodanid noch 0,02 mg F sicher bestimmbar; die Grenze liegt bei 0,01 mg, also bei 0,001%.

Nun war aber noch der etwaige Einfluß der von der Vorbehandlung im praktischen Fall vorhandenen Salze und des nach der Ammoniumcarbonatbehandlung noch gelösten Kieselsäurerestes zu untersuchen, und zwar unter der Annahme des Neutralisierens mit Salzsäure. Nach den früheren Untersuchungen von G. Steiger, von C. Perrier und Pia Giammarino (siehe unten) bleiben höchstens 0,05 g SiO_2 als Rest gelöst; das entspricht rund 0,1 g eines Kaliumsilicats von $48\frac{1}{2}\%$ SiO_2 , also 10 ccm einer filtrierten Lösung von 1 g dieses Silicats in 100 ccm Wasser. Zuerst wurde der Säureverbrauch für 5,0 g Kaliumnatriumcarbonat festgestellt. Dann wurden in gleich großen 100 ccm-Bechergläsern viermal je 5,0 g Kaliumnatriumcarbonat in je 50 ccm Wasser warm gelöst; die Lösungen wurden gekühlt und nach Zugabe fast der

¹⁾ Margaret D. Foster, vgl. diese Ztschrift. 95, 107 (1933); I. M. Korenman, a. a. O. — ²⁾ Durch Lösen von abgewogenem Eisen in Salzsäure und Oxydieren hergestellt.

ganzen notwendigen Säuremenge unter Anwendung von Dimethylgelb als äußerem Indikator bis eben deutlich sauer neutralisiert und hierauf mit 1,0 *ccm* Salzsäure (1:1) als Überschuß versetzt. Die I. Probe erhielt noch einen Zusatz von 10 *ccm* Wasser, 1,0 *ccm* obiger Eisenchloridlösung und 1,0 *ccm* 1%iger Kaliumrhodanidlösung. Probe II bekam dieselben Zusätze, jedoch 10 *ccm* obiger Kaliumsilicatlösung anstatt 10 *ccm* Wasser. Probe III war genau gleich I und Probe IV genau gleich II. I und II dienten als kieselsäurehaltige und -freie Vergleichsproben, III und IV sollten mit Fluor versetzt werden. Ammoniumcarbonat wurde nicht zugegeben, weil dessen Überschuß bei der Behandlung auf dem Wasserbad im Ernstfall ohnedies wieder zerstört wird. Bei allen vier Proben waren nach Zusatz des Rhodanids völlig gleiche, aber sehr schwache Färbungen entstanden. Nach Zugabe von je 1,0 *ccm* Ammoniumfluoridlösung (= 0,1 *mg* F) zu III und IV bleiben diese gegenüber I und II völlig unverändert. Weiterer Zusatz von je 1,0 *ccm* Eisenlösung ergab überall gleiche Verstärkung, ebenso die Zugabe von je 2,0 *ccm* 1%iger Rhodanidlösung und dann je 1,0 *ccm* 10%iger Rhodanidlösung. Zu den Proben III und IV wurde weiter Fluor gegeben, bis im ganzen je 3,0 *ccm* = 0,3 *mg* F vorhanden waren, worauf noch immer kein Unterschied gegen I und II merklich war. Der gelöste Kieselsäurerest hat also unter diesen Umständen keinen Einfluß, aber die großen Mengen Chlorid heben die Abschwächung durch das Fluor vollständig auf.

Versuche darüber, ob die Borsäure hierbei ähnlich abschwächend wirkt wie Fluor und Phosphorsäure, zeigten mit 50 *ccm* Wasser einerseits, 50 *ccm* 4%iger Borsäure andererseits, daß nach Zugabe von je 1,0 *ccm* 1%iger Kaliumrhodanidlösung und 1,0 *ccm* Eisenchloridlösung (0,1 *mg* Fe) die borsäurehaltige Probe eine nur sehr wenig schwächere Färbung hatte. Kleine Mengen Borsäure, wie sie in Gesteinen vorkommen, haben also praktisch keinen Einfluß.

Hinsichtlich einer möglichen Verbesserung durch Ansäuern des Auszuges der Schmelze mit Essigsäure anstatt Salzsäure, wurden Versuche mit Natriumacetat ausgeführt: Einige Gramm Natriumacetat wurden in 100 *ccm* Wasser gelöst, mit 1 *ccm* Essigsäure, 1 *ccm* 10%iger Rhodanidlösung, einigen Tropfen Eisenchloridlösung bis zu deutlicher Färbung und noch mit 1 *ccm* Rhodanidlösung zu deren Verstärkung versetzt. Nach Halbierung der Flüssigkeit wurde zu der einen Hälfte 1,0 *ccm* Ammoniumfluoridlösung (0,1 *mg* F) gegeben, worauf eine Abschwächung kaum merklich war. Durch Zusatz von je 2,0 *ccm* Rhodanidlösung wurde nicht nur die Färbung stärker, sondern auch der Unterschied etwas größer; nach Zusatz von noch 0,1 *mg* F war er ziemlich deutlich. Durch geeignete Reagenzienmengen ließe sich also diese Methode in essigsaurer Lösung voraussichtlich bis auf 0,1 bis 0,2 *mg* F ausbilden, aber es bliebe dabei der Einfluß der Phosphorsäure zu berücksichtigen.

Eine Veröffentlichung von Pia Giammarino¹⁾ wies auf zwei wichtige Arbeiten über die Lanthanmethode hin, die bisher in der Literatur wenig Beachtung gefunden hatten. Die eine Methode, von Pia Giammarino²⁾, fällt das Fluor mit Lanthan aus, wobei die Empfindlichkeit bis zu 0,5 mg F in 100 ccm reicht. Die Berechnung nach R. J. Meyer soll zu unrichtigen Resultaten führen. Es wird vorgeschlagen, mittels einer empirischen Kurve, die für die gewogenen Mengen von $\text{LaF}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ die Umrechnungsfaktoren angibt, den Fluorgehalt zu berechnen. Die quantitative Kontrolle reicht aber nur bis zu einer Fluormenge von 1,3 mg F herunter, das ist also ein Vielfaches dessen, was normalerweise vorliegt. Und gerade in diesem praktisch wichtigen Gebiet des Durchschnittsgehaltes unter 1 mg F ist die Kurve nicht experimentell bearbeitet.

Ungünstige Erfahrungen mit der Lanthanfällung kleinster Mengen Fluor³⁾ durch manchmal entstehende Trübungen in der Hitze, aber auch bei längerem Stehen in der Kälte trotz Abwesenheit von Fluor veranlaßten mich zu einer Nachprüfung der von Giammarino empfohlenen Fällungsbedingungen, die ausgezeichnete Resultate ergab: Unter Zusatz von 0,5 g Ammoniumacetat und 0,5 bis 1% Essigsäure erhält man mit 1 ccm, bzw. etwas mehr, einer 1%igen Lanthanacetatlösung eine ziemlich große Empfindlichkeit. 0,2 mg F in 50 ccm geben in der Kälte bald eine schwache, aber merkbliche Trübung. Bei Blindversuchen unter obigen Bedingungen blieb die Lösung sogar nach einer Woche noch völlig klar. Unter Zusatz von 5 g Natriumacetat, entsprechend dem praktischen Fall der Neutralisierung der Alkalicarbonate, gab 0,1 mg F in 50 ccm aber auch nach mehrtägigem Stehenlassen nur eine kaum mehr deutlich wahrnehmbare Trübung. Eine wesentlich stärkere Lanthanlösung führt auch bei Abwesenheit von Fluor leicht zu Trübung.

Auch die Abscheidung der Kieselsäurereste und der Phosphorsäure ist bei dieser Methode notwendig. Da die Empfindlichkeit auch nicht wesentlich weiter reicht als bei den anderen Methoden, so wäre auch mit einer Weiterverarbeitung und Bestimmung der Lanthanfluoridacetat-Fällung auf andere Arten (z. B. colorimetrisch in kleinstem Volumen) nicht viel geholfen.

Einige Versuche, die ich mit Scandiumsulfat als Fällungsreagens im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit des Scandiumfluorids ausführte, ergaben keine auffallende Steigerung der Empfindlichkeit.

Die neue Lanthanmethode von C. Perrier und Pia Giammarino⁴⁾ beruht darauf, daß in Gegenwart von gelöster Kieselsäure kleine Mengen Fluor mit Lanthan nicht wie sonst eine Fällung, sondern nur eine Trübung

¹⁾ Diese Ztschrift. 108, 196 (1937). ²⁾ Boll. R. Ufficio Geologico d'Italia 51, Nr. 19, 1 (1926). ³⁾ O. Hackl, diese Ztschrift. 97, 255 (1934); Joseph Fischer, diese Ztschrift. 104, 344 (1936). ⁴⁾ Boll. R. Ufficio Geologico d'Italia 51, Nr. 16, 1 (1926).

geben, die eine nephelometrische Bestimmung ermöglicht¹⁾. Diese Ausführung ist nach den Autoren für einen Gehalt zwischen 0,03 bis 0,5% F geeignet, also auch nur für einen höheren Gehalt, als er hier durchschnittlich vorliegt. Ich fand die Nachweisgrenze in 100 *ccm* ungefähr bei 0,5 *mg* F, was für den vorliegenden Zweck leider nicht genügt. Im Volumen von 40 *ccm*, ungefähr dem praktisch erreichbaren Minimum, liegt nach meinen Versuchen die Grenze bei 0,2 *mg* F.

Der Kieselsäurerest braucht bei dieser Methode nicht entfernt zu werden, da er geradezu erforderlich ist, jedoch ist die Phosphorsäure zu beseitigen²⁾.

Da bei den bisher besprochenen Methoden der durchschnittliche Fluorgehalt schon an der Grenze der Nachweisbarkeit oder gar darunter liegt, also nicht genügend genau bestimmt werden kann, so wurde auch die neue Zirkon-Alizarin-Methode erprobt, da die Veröffentlichungen darüber³⁾ eine wesentlich höhere Empfindlichkeit erwarten ließen. Meine Versuche wurden mit einem Reagens aus 3 *ccm* einer 3½%igen Zirkon-oxychlorid-Lösung und 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium, verdünnt auf 200 *ccm*, ausgeführt.

In zwei kleinen gleichen Bechergläschen wurden je 50 *ccm* Wasser, 5 *ccm* Salzsäure (1:1) und 5,0 *ccm* Reagens gemischt; zu einer der beiden Proben wurde 1,0 *ccm* Ammoniumfluorid-Lösung (= 0,1 *mg* F) zugesetzt, worauf diese Lösung eine ganz deutliche Farbänderung zeigte. Diese Reaktion ist daher bedeutend empfindlicher als die früher besprochenen.

Zwecks Untersuchung des Einflusses des vom Aufschluß und Ansäuern vorhandenen vielen Natriumchlorids wurden in zwei Bechergläschen je 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salzsäure (1:1) gegeben und in einer dieser Lösungen noch 5 *g* Natriumchlorid aufgelöst, worauf beide Proben mit je 5,0 *ccm* Reagens versetzt wurden. Die Natriumchlorid enthaltende Lösung war etwas lichter. Nach weiterer Zugabe von 0,1 *mg* F wurde sie noch lichter. Als zu der Lösung ohne Natriumchlorid auch 0,1 *mg* F gegeben wurde, trat stärkere Angleichung der Färbung ein, aber die Natriumchlorid enthaltende Probe blieb deutlich lichter als die

¹⁾ In Ermangelung eines eigentlichen Nephelometers entfernen C. Perrier und Pia Giammarino die Lichtschutz-Platte des Duboseq-colorimeters und legen unter die Zylinder schwarzes Papier. — ²⁾ C. Perrier und Pia Giammarino a. a. O. S. 8. — ³⁾ J. H. de Boer und J. Basart, Ztschrft. f. anorg. Chem. 152, 213 (1926); vgl. diese Ztschrft. 69, 355 (1926); W. Burkhart, Dissertation, Zürich 1928 (Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluors); F. Pavelka, Mikrochemie 6, 149 (1928); F. Feigl, Mikrochemie 7, 10, 13 (1929); Th. G. Thompson und H. J. Taylor, vgl. diese Ztschrft. 98, 303 (1934); I. M. Kolthoff und M. E. Stansby, vgl. diese Ztschrft. 99, 301 (1934) (hier weitere Literatur); Guy Barr und A. L. Thorogood, vgl. diese Ztschrft. 107, 370 (1936).

andere. Also hindert das viele Natriumchlorid die Erkennung von 0,1 mg F nicht, verändert aber die Färbung, und es muß deshalb die Vergleichslösung die gleiche Menge Natriumchlorid enthalten.

Nun wurde untersucht, ob die nach der Ammoniumcarbonat-Behandlung gelöst bleibende Restmenge Kieselsäure¹⁾ die Färbung beeinflusst. In zwei gleichen kleinen Bechergläsern wurden in je 50 ccm Wasser 5 g Natriumchlorid aufgelöst und mit 5 ccm Salzsäure (1:1) versetzt. Die eine Probe erhielt einen weiteren Zusatz von 5 ccm klar filtrierter Kaliumsilicat-Lösung (1%; 0,05 g Kaliumsilicat mit einem Gehalt von rund 50% SiO₂, entsprechend 25 mg SiO₂), die andere wurde nur mit 5 ccm Wasser auf gleiche Verdünnung gebracht, worauf zu beiden Lösungen je 5,0 ccm Reagens gegeben wurden. Es zeigte sich kein merklicher Unterschied, also beeinflusst die gelöst bleibende Kieselsäuremenge die Färbung des Reagenses nicht. Als zur Kieselsäure enthaltenden Probe 0,1 mg F gegeben wurde, war diese nach 1 Min. deutlich lichter. Beim Versetzen der kieselsäurefreien Lösung mit 0,1 mg F war die Färbung nach gleicher Zeit genau dieselbe wie die der kieselsäurehaltigen Lösung. Nach Zusatz von weiteren 0,2 mg F zur kieselsäurehaltigen Lösung wurde diese viel lichter gefärbt als die kieselsäurefreie. Als auch letztere eine Zugabe von 0,2 mg F erhielt, entstand wieder in beiden Versuchen völlig gleiche Färbung. Abermals 0,2 mg F (im ganzen 0,5 mg) zur kieselsäurehaltigen Lösung gegeben, führten nach 1 Min. zu keiner merklichen Veränderung, ebenso nochmaliger Zusatz von 0,2 mg F. Erst nach mehreren Minuten zeigte sich ein merklicher Unterschied (die kieselsäurefreie Lösung war stets mit Wasser auf das gleiche Volumen verdünnt worden), der noch viel deutlicher wurde, als beide Versuche einen weiteren Zusatz von je 5,0 ccm Reagens bekamen. Für über 0,05% F sind demnach 10 ccm Reagens zu verwenden.

Der vorhandene Kieselsäurerest stört demnach diese Färbung nicht merkbar, weshalb der Vergleichslösung auch keine Kieselsäure zugesetzt zu werden braucht; wohl aber muß die dem Aufschließungsmittel entsprechende Menge Natriumchlorid zugefügt werden.

Bei solchen colorimetrischen Bestimmungen ist es eine Erleichterung, wenn man — anstatt eine Vergleichsreihe herzustellen — zur Vergleichslösung die Standardlösung nach und nach zugeben kann, bis Farbgleichheit mit der Probe erreicht ist. Es wurde deshalb untersucht, ob man bei allmählichem nachherigen Zusatz von Ammoniumfluoridlösung dieselben Farbtöne und -stärken erhält wie bei Zusatz der gleichen Menge Ammoniumfluorid vor der Reagenszugabe.

¹⁾ Nach G. Steiger [W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- u. Carbonat-Gesteine, 2. Aufl., S. 203 (1910)] beträgt dieselbe nicht mehr als 25 mg; nach C. Perrier und Pia Giammarino (a. a. O. S. 5 und 8) höchstens 50—70 mg.

In gleichen 90 *ccm*-Bechergläsern wurden in je 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salzsäure (1:1) 5 *g* Natriumchlorid gelöst und zu einer Probe (I) 3,0 *ccm* (0,3 *mg* F) Ammoniumfluorid-Lösung zugefügt, worauf je 5,0 *ccm* Reagens zugegeben wurden: Die fluorhaltige Lösung I war viel lichter als die fluorfreie. Zur Probe II wurde 1,0 *ccm* Ammoniumfluorid-Lösung (0,1 *mg* F) zugesetzt und 1 Min. gewartet, was einen deutlichen Unterschied ergab. Nach weiterem Zusatz von 1,0 *ccm* Ammoniumfluorid (0,1 *mg*) und 1—2 Min. langem Abwarten zeigte die Lösung II noch einen deutlichen, aber schon schwächeren Unterschied gegenüber der Probe I mit 0,3 *mg* F. Als zu Probe II nun abermals 1,0 *ccm* Fluoridlösung zugegeben wurde (im ganzen jetzt auch 0,3 *mg* F enthaltend), entstand nach 1 bis 2 Min. die gleiche Färbung wie bei der Lösung I, zu der im voraus 0,3 *mg* F auf einmal zugesetzt worden waren.

Die Bestimmung kann also auch durch allmählichen nachträglichen Zusatz von Fluorid-Standardlösung zur Vergleichslösung ausgeführt werden.

Probe II mit noch 0,1 *mg* F versetzt (im ganzen 0,4 *mg*), ergab nach einigen Minuten eine eben merklich, aber nicht sehr deutlich schwächere Färbung als die 0,3 *mg* F enthaltende Lösung I. Letztere bekam eine weitere Zugabe von 0,2 *mg* F (im ganzen 0,5 *mg*), worauf nach 5 Min. kaum mehr ein deutlicher Unterschied zwischen beiden lichtgelben Lösungen (0,5 und 0,4 *mg*) zu bemerken war. Aber nach Zusatz von je weiteren 5,0 *ccm* Reagens zu beiden Lösungen war die Probe mit 0,5 *mg* F sofort sehr deutlich lichter als jene mit 0,4 *mg* F. Nach abermaliger Zugabe von je 5,0 *ccm* Reagens zu beiden Lösungen wurde dieser Unterschied wieder geringer.

Es ist also die Menge des Reagenses der vorhandenen Menge Fluor anzupassen, was hier ganz gut möglich ist, ohne den Fluorgehalt im voraus zu kennen. Ist so viel Fluor vorhanden, daß nach dem Reagenszusatz die Färbung ganz lichtgelb wird, so ist mehr Reagens zuzugeben bis zum Eintritt der Orange- oder Übergangsfärbung. Bei über 0,4 bis 0,5 *mg* F ist mit 5 *ccm* Reagens die maximale Ausbleichung erreicht; deshalb sind bei darüber hinausreichenden Mengen Fluor 10 *ccm* Reagens zu nehmen.

Anschließend wurde untersucht, ob die normale Menge Phosphorsäure stört. Die Lösung mit 0,5 *mg* F wurde je zur Hälfte in zwei kleine gleiche Gläsern gefüllt. Zu der einen Hälfte wurden 10 *ccm* Natriumammoniumphosphat-Lösung (enthaltend 7,4 *mg* Natriumammoniumphosphat, entsprechend der Durchschnittsmenge, nämlich 2,5 *mg* P_2O_5 aus 1 *g* Einwaage) gegeben, zur anderen Hälfte 10 *ccm* Wasser: Die phosphathaltige Probe zeigte nach einigen Minuten schwache Trübung und deutlich lichtere (gelblichere) Färbung. P_2O_5 stört demnach bei dieser

größeren Menge Zirkonreagens, offenbar durch Bildung von Zirkonphosphat.

Sodann wurden Versuche mit der normalen Menge Zirkonreagens durchgeführt: In zwei Proben von je 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salzsäure (1:1) wurden je 5 *g* Natriumchlorid gelöst; zur einen Lösung wurden 10 *ccm* obiger Natriumammoniumphosphat-Lösung zugesetzt, zur zweiten Lösung 10 *ccm* Wasser. Nun wurden je 2,0 *ccm* Ammoniumfluorid-Lösung (0,2 *mg* F) und je 5,0 *ccm* Reagens zugegeben. Nach 10 Min. war noch kein Unterschied zu bemerken. Die phosphathaltige Lösung erhielt dann einen Zusatz von weiteren 10 *ccm* Phosphatlösung (im ganzen also die doppelte Menge der normalen), die zweite Probe 10 *ccm* Wasser: Bald entstand eine schwache Trübung und geringe Veränderung des Farbtons der phosphathaltigen Lösung, wodurch aber die richtige Schätzung nicht behindert wurde. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. entstand jedoch eine starke Farbänderung der phosphathaltigen Probe, die den Fluorgehalt um etwa 0,1–0,2 *mg* F zu hoch erscheinen läßt.

Bei den normalen Mengen Fluor und Phosphorsäure stört also letztere nicht, wohl aber sind größere Mengen P_2O_5 hinderlich. Auch bei größerem Fluorgehalt, der mehr Zirkonreagens erfordert, ist mit der störenden Trübung zu rechnen.

Es ist demnach vorher die Phosphorsäurebestimmung auszuführen und bei mehr als $\frac{1}{2}\%$ P_2O_5 ist für die Fluorbestimmung die Phosphorsäure (gegebenenfalls samt Chromsäure) abzuscheiden. Geschieht dies in der üblichen Weise mit Silber, so ist vorher mit Salpetersäure anstatt mit Salzsäure zu neutralisieren, und es wäre für diesen Fall nur noch zu untersuchen, ob in der Nitratlösung die obige Fluorbestimmung ebenso durchführbar ist.

Die Phosphorsäure läßt sich aber auch in salzsaurer Lösung durch Zirkonoxychlorid in kleinem Überschuß und Rühren unter Zusatz von Filterbrei abscheiden und durch Weißbandfilter gut filtrieren; doch ist dies in bezug auf Richtigkeit der Resultate noch nicht erprobt.

Merkliche Mengen Chromat stören gleichfalls und wären durch Silber zu beseitigen. Möglicherweise ist auch deren Reduktion in alkalischer Lösung ausführbar¹⁾. Man kann nach vorheriger Chrombestimmung sich aber auch durch einen Zusatz der gleichen Menge Chromat zur Vergleichslösung helfen.

Schließlich war auch noch die Frage zu untersuchen, ob Borsäure die Bestimmung des Fluors mittels Zirkonalizarins stört, was von I. M. Kolthoff²⁾ angegeben wird, während I. P. Alimarin³⁾ schreibt, daß

¹⁾ Zu versuchen wäre Schwefelammonium in sehr kleiner Menge, dessen Überschuß oxydiert werden könnte. — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 99, 302 (1934). — ³⁾ Diese Ztschrft. 81, 8, 10 (1930).

Borate ohne Einfluß sind. Nach der Größenordnung beträgt der Borsäuregehalt der Gesteine 0,001—0,1%, durchschnittlich also rund 0,01% B_2O_3 ¹⁾. Da er aber auch 0,1% und darüber erreichen kann, so ist sicherheitshalber mit letzterer Zahl zu rechnen, also mit 1 mg B_2O_3 bei 1 g Einwäge.

Es wurden zweimal je 5 g Natriumchlorid in 50 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (1:1) gelöst; dann wurde die eine Probe mit 1,0 ccm Borsäurelösung (enthaltend 1,0 mg B_2O_3 , hergestellt aus 100 mg B_2O_3 in 100 ccm Wasser) und die andere mit 1 ccm Wasser versetzt. Ferner wurden je 2,0 ccm Ammoniumfluorid-Lösung (= 0,2 mg F) und 5,0 ccm Zirkon-Alizarinreagens zugegeben: Nach kurzem Abwarten der Bleichwirkung war kein sehr deutlicher Unterschied zu bemerken, nur erschien die borhaltige Lösung um eine Spur rötlicher; doch war die Abweichung so gering, daß nach Zusatz von 0,5 ccm = 0,05 mg F zur borhaltigen Probe sehr bald gar kein Unterschied mehr wahrnehmbar war.

Dieselben Versuchslösungen, aber mit 0,1 mg B_2O_3 , waren nach kurzem Abwarten gleich gefärbt und blieben es auch.

Die Durchschnittsmenge Borsäure hat also gar keinen Einfluß, und bei dem durchschnittlichen Fluorgehalt ergeben auch die maximalen, hier in Betracht kommenden Mengen Borsäure nur eine minimale Beeinflussung.

Bei der praktischen Bestimmung empfiehlt es sich, den Vergleichslösungen nicht die dem Aufschließungscarbonat äquivalente Menge Natriumchlorid zuzusetzen, sondern die gleiche Menge Alkalicarbonat und Salzsäure, damit in der Vergleichslösung auch ein ähnlicher Kohlendioxydgehalt wie in der Probelösung vorhanden ist. Nach Rühren oder Schütteln ist so lange abzuwarten, bis aus beiden Lösungen die Hauptmenge des Gases entwichen ist und dann erst das Reagens zuzugeben; andernfalls kann durch die verteilten Gasbläschen ein großer Irrtum in der Beurteilung der Färbung entstehen.

Gegenüber den anderen Methoden, bei denen mit 1 g der normale Fluorgehalt an der Grenze der Bestimmbarkeit oder sogar darunter liegt, ist demnach die Zirkon-Alizarin-Methode ein wesentlicher Fortschritt.

Nach dem Verfahren von I. P. Alimarin²⁾ wäre überdies eine Anreicherung des Fluors und dadurch eine weitere Verfeinerung der meisten Methoden möglich.

Bezüglich der Literatur sei auf das neueste Sammelreferat von F. Hernler und R. Pfeningberger³⁾ hingewiesen.

¹⁾ A. W. Groves, *Silicate Analysis*, S. 173 u. 199 (1937). — ²⁾ Diese Ztschrft. **81**, 8, 12 (1930); siehe auch P. Jannasch, *Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse*, 2. Aufl., S. 333/34 (1904). — ³⁾ *Mikrochemie* **25**, 267 (1938).

Über eine einfache Methode zur Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen.

Von

Josef Zeutzius.

[Eingegangen am 21. Dezember 1938.]

Die Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen sind recht mannigfaltig. Dem Bedürfnis der Eisenhüttenlaboratorien entspricht aber nur eine schnelle und zuverlässige Bestimmungsweise.

W. Herwig¹⁾ hat dem durch die Konstruktion eines einfachen und billigen Apparates Rechnung getragen. Dieser Apparat liefert nach einigen Abänderungen für Betriebsanalysen ganz gute Werte.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Mittels Salzsäure-Schwefelsäure²⁾ entwickelt man aus der Probe Schwefelwasserstoff, der in ein vorgelegtes Absorptionsmittel [bei Herwig Kalilauge³⁾] geleitet und nach Ansäuern mit Schwefelsäure unter Zufügung von Stärkelösung jodometrisch bestimmt wird.

Im folgenden werden Verbesserungen dieser Arbeitsweise sowohl in apparatetechnischer Hinsicht als auch in der Wahl eines neuen Absorptionsmittels für den entwickelten Schwefelwasserstoff beschrieben.

Das von W. Herwig⁴⁾ benutzte Paraffinbad wurde durch ein elektrisches Heizgerät von quadratischem Grundriß (etwa 150 mm Kantenlänge), 140 mm Höhe, mit 4 Röhren von 27 mm Ø und 100 mm Tiefe ersetzt. Dieses ist zum Anschluß an 220 Volt Wechselstrom eingerichtet und mit selbsttätiger Temperaturregelung durch ein Kontaktthermometer und ein Relais, das auf einer kleinen Anschlußtafel seitlich angebracht werden kann, versehen. Das Heizgerät wird mit Hilfe eines Drehmagneten auf 180° eingestellt; es bietet gegenüber dem Paraffinbad den Vorteil einer gleichmäßigen und konstanten Erwärmung der Entwicklungsröhren, die bei der Bestimmung unerlässlich ist. Das Heizgerät mit Zubehör wird von der Firma C. Gerhardt in Bonn geliefert und hat sich seit längerer Zeit glänzend bewährt. Die ganze Anordnung ist aus Abb. 30 (S. 103) ersichtlich.

Bei Verwendung der von W. Herwig⁵⁾ als Absorptionsmittel für den entwickelten Schwefelwasserstoff vorgeschlagenen Kalilauge hat sich

1) Chem. Ztg. 51, 275 (1927). — 2) Herstellung des Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisches: 1285 ccm Salzsäure (D 1,19) werden mit 1090 ccm Wasser versetzt. Der Mischung werden vorsichtig unter Umrühren 125 ccm Schwefelsäure (D 1,84) zugesetzt; das spezifische Gewicht der Mischung soll 1,15 sein. — 3) Herstellung: Man löst 6 g chemisch reines Kaliumhydroxyd in 1 l destilliertem Wasser. — 4) a. a. O. — 5) a. a. O.

herausgestellt, daß absolute Sicherheit für eine quantitative Bindung nicht gegeben ist. Die Benutzung der Kalilauge konnte so zu groben Fehlern führen. Diese Fehlerquelle ließ sich ausschalten durch die Anwendung einer neuen Absorptionsflüssigkeit, einer ammoniakalischen Zinksulfatlösung¹⁾, bei deren Benutzung ausgezeichnete Resultate erzielt wurden.

Nachstehende Arbeitsweise hat sich für die laufenden Betriebsanalysen gut bewährt:

Man wägt 1 g Roheisen oder Stahl ab und übergießt die Probe in einem Reagierzylinder (26 mm äußerer Durchmesser, 200 mm lang) mit 15 ccm Salzsäure-Schwefelsäure (spezifisches Gewicht der Mischung etwa 1,15), verschließt rasch und stellt die Verbindung mit der Vorlage (weithalsige Flasche) her, die 50 ccm ammoniakalische Zinksulfatlösung enthält. Gleichzeitig bringt man die Reaktionsröhre in die Öffnung des auf 180° eingestellten Heizkörpers und beläßt sie darin, bis keine nennenswerte Gasentwicklung mehr stattfindet, was bei unlegiertem Stahl in 5 Min., bei Roheisen in 10 Min. erreicht wird. Der Inhalt der Vorlage wird nun mit 5 ccm Schwefelsäure²⁾ versetzt und unter Zugabe von Stärkelösung³⁾ mit Jodlösung⁴⁾, die auf ein

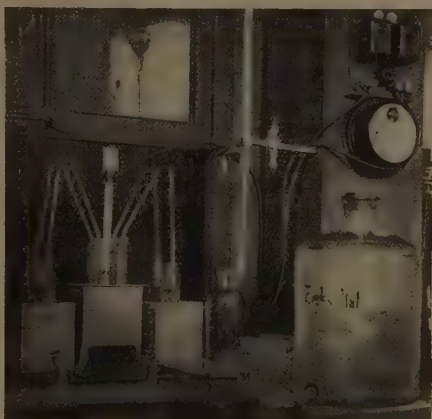


Abb. 30.

¹⁾ Herstellung: Man löst 20 g Zinksulfat in etwa 200 ccm heißem Wasser und gibt unter Umschwenken 100 ccm Ammoniak (D 0,92) hinzu. Der zuerst ausgeschiedene Niederschlag muß hierbei wieder gelöst werden. Man erhitzt kurz zum Sieden und filtriert in eine Flasche von etwa 9 Liter Inhalt, die bei 8 Liter mit einer Marke versehen ist. Man gibt zu der filtrierten Lösung noch 100 ccm Ammoniak (D 0,92), füllt mit Wasser zur Marke auf und mischt gut durch. Die verdünnte Lösung muß klar sein. — ²⁾ Zur Herstellung der Schwefelsäure zum Ansäuern der Vorlage gießt man 200 ccm Schwefelsäure (D 1,84) vorsichtig in 800 ccm Wasser. — ³⁾ Herstellung: Man rührt 2,5 g in Wasser lösliche Stärke mit 50 ccm kaltem Wasser an, setzt 450 ccm kochend heißes Wasser zu und erhitzt, bis alles gelöst ist. — ⁴⁾ Herstellung: Man löst 2 g Kaliumjodid in etwa 6 ccm destilliertem Wasser und gibt 0,7700 g genauest gewogenes, chemisch reines, frisch destilliertes Jod hinzu. Man schwenkt vorsichtig um bis zur vollständigen Lösung, spült in einen 1000 ccm-Kolben, füllt mit destilliertem Wasser auf und mischt gut.

Normaleisen eingestellt ist und von der 1 ccm 0,01% Schwefel entspricht, auf Blau titriert.

Beleganalysen:

% S	gewichts- analytisch	Verbrennungs- methode potentiometrisch	Entwicklungs- verfahren
Roheisen	0,071	0,069	0,071
„	0,060	0,059	0,060
Stahl	0,087	—	0,086
„	0,043	—	0,045

Wie aus den Beleganalysen ersichtlich ist, stimmen die Werte nach dem Entwicklungsverfahren sowohl mit den nach der Verbrennungsmethode als auch mit den nach der gewichtsanalytischen Methode erhaltenen Zahlen gut überein.

Neben der raschen Durchführbarkeit hat die Methode noch den Vorteil, daß der Ausführende schon an dem in der Vorlage entstehenden Niederschlag einen Anhaltspunkt für den Schwefelgehalt der Probe erhält.

Zusammenfassung.

Unter Zugrundelegung des von W. Herwig¹⁾ beschriebenen Verfahrens werden einige notwendig erscheinende Abänderungen der Methode sowohl in apparatetechnischer Beziehung als auch in der Wahl eines geeigneten Absorptionsmittels mitgeteilt, die eine rasche und einwandfreie Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen gestatten.

Zur Theorie und Praxis der lichtelektrischen Maßanalyse.

Von

Anders Ringbom und Folke Sundman.

[Eingegangen am 19. Januar 1939.]

I. Allgemeiner Teil.

Lichtelektrische Titrationsmethoden können in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt werden: Einerseits colorimetrische Vergleichsmethoden, wobei man die Farbintensität einer Vergleichslösung variiert, bis sie identisch mit der Farbe der Versuchslösung wird, andererseits Umschlagsmethoden, bei denen die Farbänderung im Endpunkt einer Titration auf lichtelektrischem Wege indiziert wird. Die Theorie der Vergleichsmethoden ist in einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit²⁾ behandelt worden, und hinsichtlich der Einzel-

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ A. Ringbom, diese Ztschrft. 115, 332 (1938/39).

heiten wird auf diese Veröffentlichung hingewiesen. Hier sei nur nochmals hervorgehoben, daß man die größte Genauigkeit erreicht, wenn man mit Lösungen arbeitet, deren prozentische Absorption nahe dem Optimum 63,2% (Extinktion in natürlichem Maß gleich eins) liegt. Der entsprechende Analysenfehler beträgt 2,72% je 1% Lichtabsorption; und kennt man die Empfindlichkeit des verwendeten Instrumentes — ausgedrückt in $\pm$ % Lichtabsorption —, so läßt sich die Genauigkeit der Titrationsmethode unmittelbar angeben. Ist man nicht in der Lage, im Absorptionsoptimum zu arbeiten, so kann man, von der Gleichung

$$\frac{\% \text{ Analysenfehler}}{1 \% \text{ Lichtabsorption}} = \frac{43,4}{E I} \quad \dots \quad (1)$$

(E = dekadische Extinktion, I = prozentische Lichtdurchlässigkeit) ausgehend, eine entsprechende Überlegung durchführen. Das Gesagte stimmt jedoch nur bei Gültigkeit des Gesetzes von Lambert-Beer; wenn das Gesetz nicht gilt, erhält man den Analysenfehler je 1% Lichtabsorption aus dem Ausdruck

$$\frac{\% \text{ Analysenfehler}}{1 \% \text{ Lichtabsorption}} = \frac{230}{d I} \cdot \frac{1}{d \log c}, \quad \dots \quad (2)$$

wobei der Differentialquotient im Nenner auf graphischem Wege bestimmt wird.

Als Ergänzung zu dem erwähnten Aufsatz werden hier die Umschlagsmethoden etwas näher behandelt, und zwar die p_H -Titrations, bei denen man mit Neutralisationsindikatoren arbeitet. Die Ergebnisse können auch, wenn man es wünscht, auf Titrations mit Redoxindikatoren ausgedehnt werden, jedoch scheint eine theoretische Betrachtung über die Schärfe des betreffenden Umschlages für den ausübenden Analytiker nur von geringem Interesse zu sein, weil häufig andere Umstände die Genauigkeit dieser Methoden bestimmen. Dasselbe gilt für Titrations, bei denen eine Reaktionskomponente farbig ist (z. B. Permanganattitrations); die Schärfe des Umschlages der letzterwähnten Methoden läßt sich im allgemeinen mit dem zur Verfügung stehenden Instrument durch einen einfachen Versuch bestimmen.

Dagegen scheint eine Klarlegung der lichtelektrischen Neutralisationsanalyse von vielen Gesichtspunkten aus von Bedeutung zu sein. Ist man nämlich in der Lage, die Wasserstoff-Ionen-Konzentration einer Lösung auf lichtelektrischem Wege mit größerer Genauigkeit zu bestimmen als mit dem Auge oder potentiometrisch, so ist damit auch eine Möglichkeit gegeben, eine Reihe von analytischen Problemen von einer neuen Seite anzugreifen. Auch für die lichtelektrische p_H -Bestimmung als Sonderproblem ist es von Bedeutung, den exakten Zusammenhang zwischen p_H -Wert und Lichtabsorption zu kennen. Dadurch hat man die

Möglichkeit, einerseits die optimalen Versuchsbedingungen zu wählen, andererseits die erreichbare Genauigkeit exakt anzugeben.

Selbstverständlich ist bei den fraglichen Messungen immer im Auge zu behalten, daß sehr genaue p_H -Bestimmungen mit einem empfindlichen Instrument leicht illusorisch werden. Teils können winzige Mengen störender Stoffe, vor allem Kohlensäure, die Messungen beeinflussen, teils ist die colorimetrische p_H -Bestimmung vom Neutralsalzgehalt abhängig, und schließlich ist es mit Schwierigkeiten verbunden, einfarbiges und gleichzeitig ausreichend intensives Licht zu verwenden. Den Analytiker interessiert jedoch im allgemeinen kaum der absolute Betrag von p_H -Werten, er will vor allem den Äquivalenzpunkt einer Titration mit großer Genauigkeit angeben. Daraus folgt, daß er bessere Möglichkeit besitzt, eine große Meßgenauigkeit auszunutzen als der Physiko-Chemiker, der den absoluten p_H -Wert einer Lösung zu bestimmen wünscht. Der Analytiker kann z. B. die Bestimmung des Endpunktes einer Titration auf einen Farbvergleich zwischen zwei Lösungen zurückführen; er braucht deshalb nicht ganz einfarbiges Licht zu benutzen, er kann die Neutralsalzkorrektur und den Säure-Basenfehler des Indikators durch Kompensationsanordnungen umgehen und er ist nur wenig abhängig von dem Reinheitsgrad der Indikatorpräparate. Verständlich ist aber, daß das Arbeiten mit ungepufferten Lösungen auch dem Analytiker Schwierigkeiten bereiten kann.

Es soll zunächst die p_H -Bestimmung auf objektiv-colorimetrischem Wege besprochen werden, um die Grundbedingungen einer genauen Messung klarzulegen. Unseres Wissens gibt es nämlich bis jetzt in der Literatur keine erschöpfende Darstellung der theoretischen Grundlagen der lichtelektrischen p_H -Bestimmung und der lichtelektrischen Neutralisationsanalyse, während die subjektiv-colorimetrischen und die potentiometrischen Methoden mit aller erwünschten Gründlichkeit behandelt sind¹⁾.

Am einfachsten gestaltet sich die Theorie der lichtelektrischen p_H -Bestimmung für den Fall, daß man mit einem einfarbigen Indikator arbeitet. Da die Zellen für Unterschiede der Farbintensität und nicht für Unterschiede der Farbnüance empfindlich sind, so bieten zweifarbige Indikatoren eigentlich keine Vorteile gegenüber einfarbigen. Dienen Selen-photoelemente, die für gelbes Licht besonders empfindlich sind, als licht-

¹⁾ Hinsichtlich früherer Arbeiten über die lichtelektrische p_H -Bestimmung und Neutralisationsanalyse seien vor allem erwähnt:

Friedrich Müller: Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 46 (1934); vgl. diese Ztschrft. **99**, 300 (1934). R. Sewig und Friedrich Müller: Chem. Fabrik **7**, 25 (1934); vgl. diese Ztschrft. **99**, 421 (1934). K. Buch: Compt. rend. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **22**, 109 (1937). W. Kordatzki: Taschenbuch der praktischen p_H -Messung, 2. Aufl. (1935).

elektrische Umformer, so verwendet man am besten Indikatoren, deren eine (gewöhnlich blaufarbige) Form ein Absorptionsmaximum im gelben Bereich aufweist, und mißt die Lichtabsorption nur bei Verwendung von gelbem Licht. Sehr geeignete Indikatoren sind z. B. die meisten Sulfo-phthaleine.

Der Ausschlag jedes lichtelektrischen Colorimeters ist der Lichtdurchlässigkeit oder der Lichtabsorption direkt proportional. Das ist eine Folgerung der Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität. Oft ist das Meßinstrument direkt in Prozenten Lichtabsorption (bzw. Lichtdurchlässigkeit) geeicht, und bei veränderlicher Empfindlichkeit kann man leicht feststellen, wieviele Skalenteile jedem Prozent Lichtabsorption entsprechen. Für die Beurteilung der erreichbaren Genauigkeit einer p_H -Bestimmung scheint es demnach am zweckmäßigsten zu sein,

den Ausdruck $\frac{\text{Anzahl } p_H\text{-Einheiten}}{1\% \text{ Lichtdurchlässigkeit}} = \frac{d p_H}{d I}$ zu bilden.

Wir gehen von der Lambert-Beerschen Gleichung aus und bezeichnen die benutzte Indikatorsäure mit HA, wobei A' das farbige Anion ist. Der Indikator sei bis auf weiteres als einfarbig betrachtet und die Lichtabsorption der freien Säure also vernachlässigt. Wir haben dann

$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{100}{I} = \varepsilon s [A'] = E \dots \dots \dots (3)$$

(I = prozentische Lichtdurchlässigkeit, ε = Extinktionskoeffizient, s = Schichtdicke, E = Extinktion)

und erhalten nach Differentiation dieser Gleichung

$$\frac{d [A']}{[A']} = \frac{0,434}{E I} \dots \dots \dots (4)$$

Der Zusammenhang zwischen $\frac{d [A']}{[A']}$ und $\frac{d [H']}{[H']}$ ergibt sich aus der Dissoziationsgleichung

$$\frac{[H'] [A']}{[H A]} = \frac{[H'] [A']}{c - [A']} = k \dots \dots \dots (5)$$

(c = Totalkonzentration des Indikators).

Es wird

$$\frac{d [A']}{[A']} = - \frac{[H'] [A']}{k c} \cdot \frac{d [H']}{[H']} = - (1 - \alpha) \frac{d [H']}{[H']} \dots \dots (6)$$

(α = Dissoziationsgrad des Indikators).

Die Gleichungen (4) und (6) geben

$$\frac{d [H']}{[H']} = \frac{d \ln [H']}{d I} = \frac{0,434}{E I (1 - \alpha)} \dots \dots \dots (7)$$

$$\text{oder} \quad \frac{d p_H}{d I} = - \frac{0,434}{E I} \cdot \frac{0,434}{(1 - \alpha)} = - \frac{0,188}{E I (1 - \alpha)} \quad (8)$$

Die Gleichung (8) ermöglicht uns, eine Auffassung über die erreichbare Genauigkeit einer p_H -Bestimmung zu bilden. Wir brauchen nämlich nur die prozentische Lichtdurchlässigkeit I und den Dissoziationsgrad des Indikators (d. h. bei bekanntem Indikatorexponent den p_H -Wert der Lösung) zu kennen, um die Fehlergrenze der Bestimmung genau zu erfassen. Nehmen wir z. B. an, daß die Indikatorkonzentration bei gegebener Schichtdicke so gewählt wird, daß für $\alpha = 0,5$ ($p_H = p_K$) die Lichtdurchlässigkeit etwa 37% beträgt (wo $E I$ sein Maximum erreicht), so wird $\frac{d p_H}{d I} = 0,024$, d. h. ein Fehler von 1% Lichtdurchlässigkeit

(oder 1% Lichtabsorption) veranlaßt einen Fehler von 0,024 p_H -Einheiten. Verwendet man ein empfindliches Colorimeter, so ist es im allgemeinen möglich, die Lichtabsorption auf Bruchteile eines Prozentes genau zu bestimmen, und daraus geht hervor, daß Voraussetzungen vorhanden sind für sehr genaue p_H -Bestimmungen auf lichtelektrischem Wege.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß die Genauigkeit nicht am größten ist bei $p_H = p_K$, wie bei visuellen Methoden mit einfarbigen Indikatoren, sondern auf der sauren (farblosen) Seite dieses p_H -Wertes. Allzu weit nach der sauren Seite kann man jedoch nicht gehen, weil dann eine ausreichende Extinktion nur bei sehr großer Indikatorkonzentration oder Schichtdicke erhalten wird. Stellt man sich die Frage, bei welchem Wert für α die p_H -Messungen bei gegebener Indikatorkonzentration und Schichtdicke am genauesten sind, so entsteht eine Maxima-Minima-Aufgabe, die in folgender Weise gelöst werden kann:

Der Fehler wird natürlich am kleinsten, wenn der Nenner der Gleichung (8) sein Maximum erreicht. E und I sind auch Variable von α , denn

$$E = \varepsilon s c \quad \text{und} \quad I = I_0 10^{-\varepsilon s c \alpha} \quad (9)$$

Bezeichnen wir den Ausdruck $\varepsilon s c$, dessen physikalische Bedeutung die Extinktion in einer alkalischen Lösung ($\alpha = 1$) ist, mit β , so wird

$$\frac{d p_H}{d I} = - \frac{0,00188}{\alpha \beta (1 - \alpha) 10^{-\alpha \beta}} \quad (10)$$

Gehen wir noch zu Extinktionskoeffizienten in natürlich-logarithmischem Maße über und bezeichnen die entsprechende Extinktion mit β' (d. h. $\beta = 0,434 \beta'$), so lautet die Bedingung eines Maximums:

$$\frac{D \alpha \beta' (1 - \alpha)}{d \alpha} e^{-\alpha \beta'} = 0 \quad (11)$$

Eine Differentiation ergibt

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta'} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{\beta'^2}} \quad (12)$$

Dieser Ausdruck gibt uns also die Möglichkeit, festzustellen, bei welchem Wert für α (d. h. bei welchem p_H -Wert) eine p_H -Bestimmung die genaueste ist, wenn die Extinktion in alkalischer Lösung bei der verwendeten Schichtdicke und Indikatorkonzentration bekannt ist. Graphisch sind die Verhältnisse in der Abb. 31 dargestellt, wo der Übersichtlichkeit halber nicht α , sondern der p_H -Wert die Variable ist. Der Zusammenhang zwischen dem p_H -Wert und α ist durch die bekannte Gleichung

$$p_H = p_K + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad \dots \quad (13)$$

gegeben.

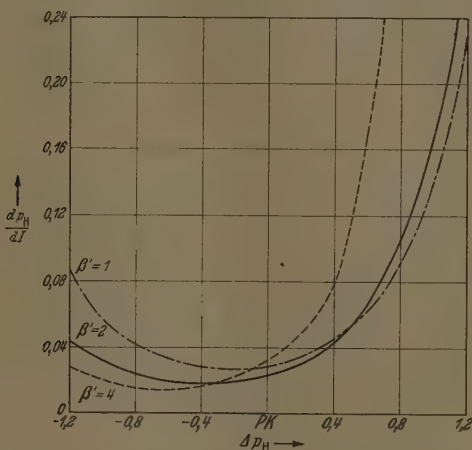


Abb. 31.

Genauigkeit einer p_H -Bestimmung bei wechselnder Indikatorkonzentration.

$\beta' = 1$	entspricht einer Lichtabsorption gleich 63,2% in alkalischer Lösung						
$\beta' = 2$	"	"	"	"	86,4%	"	"
$\beta' = 4$	"	"	"	"	98,1%	"	"

Die Abb. 31 lehrt uns, daß beim Arbeiten auf der sauren Seite von p_K es vorteilhaft ist, entweder große Schichtdicke oder große Indikatorkonzentration zu verwenden, während beim Arbeiten auf der alkalischen Seite sehr große Extinktionswerte zu vermeiden sind. Unter $\beta' = 1$ soll man jedoch nicht gehen, weil dann der Fehler in dem ganzen p_H -Bereich steigen würde. Auch ist aus der Abbildung ersichtlich, daß die Indikatorwahl wenn möglich so zu treffen ist, daß die zu bestimmenden p_H -Werte kleiner als p_K sind.

In der analytischen Praxis liegt oft die Aufgabe vor, einen bestimmten p_H -Wert (d. h. einen Äquivalenzpunkt) mit der größtmöglichen Genauigkeit zu bestimmen. Die Schichtdicke ist meistens nicht variabel, und man soll deshalb die Indikatorkonzentration so wählen,

daß die prozentische Lichtabsorption im Äquivalenzpunkt nahe 63% liegt. Erreicht E I sein Maximum, so wird

$$\frac{d p_H}{d I} = \frac{0,0118}{1 - \alpha} = -0,0118 \left(1 + \frac{k}{[H]} \right), \quad \dots (14)$$

und die in dieser Weise berechnete Höchstgenauigkeit einer p_H -Bestimmung entnimmt man am einfachsten aus der Kurve der Abb. 32.

Wenn man den p_H -Wert einer verhältnismäßig sauren Lösung bestimmt, so ist es natürlich nicht möglich, den fraglichen Extinktionswert zu erreichen, weshalb der Verlauf der Kurve im äußersten Gebiet nach links nur theoretisches Interesse hat. Arbeitet man in diesem p_H -Bereich, so gibt deshalb die Abb. 31 bessere Auskunft über die erreichbare Genauigkeit.

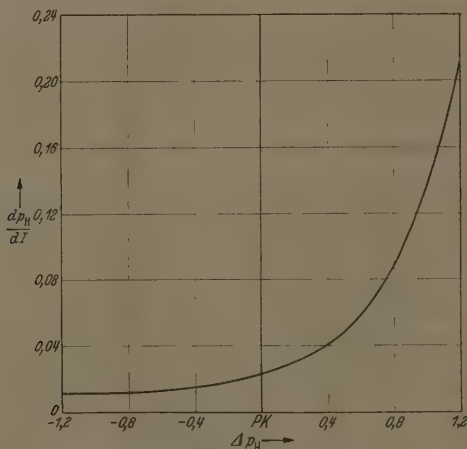


Abb. 32.

Höchstgenauigkeit einer p_H -Bestimmung.

Bisher wurde vorausgesetzt, daß das Gesetz von Lambert-Beer gültig ist und daß die Indikatorsäure farblos ist. Es mag noch als Ergänzung zu der obigen Darstellung der Fall behandelt werden, daß die erwähnten Annahmen nicht zutreffend sind. Wie schon erwähnt, ist es bei vergleichenden lichtelektrischen Messungen oft vorteilhaft, auf spektralreines Licht zu verzichten und so eine Erhöhung der Empfindlichkeit zu erreichen. Daraus folgt, daß beim Arbeiten in der Praxis das Gesetz von Lambert-Beer nicht immer gilt, worauf auch bei den theoretischen Überlegungen Rücksicht zu nehmen ist. Empirisch erhält man eine Auffassung über die Genauigkeit einer p_H -Bestimmung in einfacher Weise, wenn man den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Logarithmus der Konzentration des farbigen Stoffes graphisch darstellt, wie früher im Zusammenhang mit den colorimetrischen Vergleichs-

methoden beschrieben worden ist. Wir schlagen also das folgende Verfahren vor:

Zunächst bestimmt man in einer alkalischen Lösung ($\alpha = 1$) die Lichtabsorption bei verschiedenen Indikatorkonzentrationen und stellt die Ergebnisse graphisch dar mit der prozentischen Lichtabsorption als Ordinate und dem Logarithmus der Indikatorkonzentration als Abszisse. Es entsteht so eine Kurve, die der in Abb. 33 gezeichneten theoretischen (d. h. bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes entstandenen)

Kurve mehr oder weniger ähnlich ist (vgl. Abb. 34, S. 115). Um $\frac{d p_H}{d I}$ zu be-

stimmen, gehen wir von der Gleichung (6) aus:

$$\frac{d [H']}{[H']} = - \frac{1}{1 - \alpha} \frac{d [A']}{[A']}; \quad (15)$$

daraus folgt

$$\frac{d p_H}{d I} = - \frac{1}{(1 - \alpha) \frac{d I}{d \log [A']}} \quad (16)$$

Soll man also die Genauigkeit einer p_H -Bestimmung bei gegebener Indikatorkonzentration c und α (d. h. p_H) berechnen, so bestimmt man $[A']$ aus der Gleichung $[A'] = \alpha c$ und entnimmt aus der Kurve den diesem

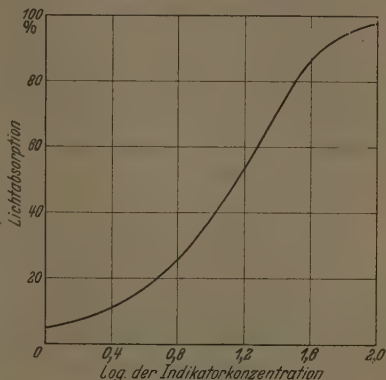


Abb. 33.

Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Logarithmus der Indikatorkonzentration.

$[A']$ -Wert entsprechenden Differentialquotienten $\frac{d I}{d \log [A']}$. Damit ist

auch $\frac{d p_H}{d I}$ nach der Gleichung (16) bestimmt¹⁾. Der Zusammenhang zwischen α und $[H']$ ist bekanntlich

$$\alpha = \frac{k}{k + [H']} \quad (17)$$

Die günstigste Indikatorkonzentration für die Bestimmung eines bestimmten p_H -Wertes (d. h. eines Äquivalenzpunktes) erhält man, wenn man der Vergleichslösung Indikator zuführt, bis die Lichtabsorption gleich der Absorption im Wendepunkt der Kurve ist.

Bei diesem Verfahren ist jedoch die etwaige Lichtabsorption der Indikatorsäure vernachlässigt worden. Will man eine Auffassung über den

¹⁾ $\frac{d I}{d \log [A']}$ bedeutet eigentlich nicht den Differentialquotienten der Lichtabsorption, sondern den Differentialquotienten der Lichtdurchlässigkeit. Die beiden Größen unterscheiden sich aber nur in bezug auf das Vorzeichen.

Einfluß dieses Faktors erhalten, so kann man die Lichtabsorption auch in saurer Lösung bei verschiedenen Indikatorkonzentrationen bestimmen und graphisch darstellen. So hat man die Möglichkeit, die Lichtabsorption in zwei von den beiden Farbkomponenten herrührende Anteile zu zerlegen. Auch kann man die logarithmische Kurve nicht in alkalischer Lösung, sondern bei einem bestimmten p_H -Wert (entsprechend dem Äquivalenzpunkt der Titration) aufnehmen.

Die bisherigen Überlegungen sind unter der Annahme durchgeführt, daß der Indikator eine einbasische Säure ist, deren Anion der Farbträger ist. Selbstverständlich werden die Gleichungen vollkommen analog, wenn der Indikator eine Base ist oder wenn vorzugsweise die undissoziierte Form Licht absorbiert¹⁾. Die Verwicklungen, die unter gewissen Umständen entstehen können, wenn die Indikatorsäure mehrbasisch ist, sollen hier nicht behandelt werden. Es sei nur erwähnt, daß die Zeichnung einer Kurve der in Abb. 33 (S. 111) angedeuteten Form in diesem Falle gute Aufschlüsse über die optimalen Versuchsbedingungen und die erreichbare Genauigkeit gibt.

Oben ist gezeigt worden, wie empfindlich für kleine p_H -Änderungen ein lichtelektrischer Apparat unter günstigen Bedingungen sein kann. Es ist jedoch klar, daß die Ausnutzung der ganzen Empfindlichkeit in der lichtelektrischen Maßanalyse keinen Sinn hat, wenn nicht die Farbe der Vergleichslösung genau identisch ist mit der Farbe der Versuchslösung im Äquivalenzpunkt. Wir kommen also zu der wichtigen Frage, wie eine Vergleichslösung zu bereiten ist, damit sie die richtige Wasserstoff-Ionen-Konzentration habe.

Die ideale Vergleichsflüssigkeit wäre eine Lösung genau derselben Zusammensetzung wie die Versuchslösung im Äquivalenzpunkt. Die Bereitung einer solchen Lösung stößt indessen auf Schwierigkeiten, da sie als bekannt den Gehalt voraussetzt, der eben zu bestimmen ist; außerdem kann ja die zu analysierende Lösung Neutralsalze in unbekannter Konzentration enthalten.

Diese Schwierigkeiten kann man aber mittels einiger Kunstgriffe beseitigen. Dem Neutralsalzeinfluß entgeht man, wenn sowohl der Vergleichslösung als auch der Versuchslösung ein indifferentes Salz in ziemlich großer Konzentration zugeführt wird; der Salzfehler wird dann in den beiden Lösungen derselbe — wenigstens soweit spezifisch wirkende Faktoren nicht mitspielen. Die Aufgabe, eine Lösung zu bereiten, die das Reaktionsprodukt in genau der richtigen Konzentration enthält, scheint zunächst schwierig, kann aber in der folgenden Weise erstaunlich einfach gelöst werden: Man bereitet eine Vergleichslösung von genau derselben Normalität wie diejenige der benutzten Maßflüssigkeit; außerdem löst man vor der Titration in der Versuchslösung das ent-

¹⁾ Im letztgenannten Fall wird in den angeführten Gleichungen $(1-\alpha)$ durch α ersetzt.

stehende Reaktionsprodukt auf in einer der Normalität der Normallösung entsprechenden Konzentration. Nehmen wir als Beispiel, daß eine Ammoniaklösung unbekannten Gehaltes durch Titration mit 0,1 n-Salzsäure zu analysieren ist. Wir machen dann die Versuchslösung 0,1 n in bezug auf Ammoniumchlorid. Weil bei der Neutralisation eine mit der Salzsäure äquivalente Salzmenge gebildet wird, bleibt die Ammoniumchloridkonzentration während der Titration unverändert 0,1 n. Ist alles Ammoniak in Ammoniumsalz übergeführt, so ist die Lösung demnach ganz identisch mit einer 0,1 n-Ammoniumchloridlösung. Durch die Zufuhr des Reaktionsproduktes (oder der Reaktionsprodukte) zur Versuchslösung wird der p_H -Sprung zwar ein wenig vermindert, aber das spielt nur eine kleine Rolle bei einer Methodik, die für Änderungen in tausendstel p_H -Einheiten empfindlich ist; die Hauptsache ist, daß der p_H -Wert der Vergleichslösung wirklich mit dem p_H -Wert des Äquivalenzpunktes übereinstimmt. Der beschriebene Kunstgriff ist auch von dem Gesichtspunkt aus vorteilhaft, daß man immer dieselbe Vergleichslösung verwenden kann, unabhängig vom Gehalt der Versuchslösung. Nur wenn man die Normalität der Maßflüssigkeit verändert, muß die Zusammensetzung der Vergleichslösung auch geändert werden.

Nebenbei sei bemerkt, daß der beschriebene Kunstgriff natürlich auch bei visuellen und potentiometrischen Titrationen Verwendung finden kann.

Noch einige Umstände sind bei der Ausführung einer lichtelektrischen Präzisionstitration zu beachten. Führt man der Vergleichslösung ebensoviel Indikatorlösung zu wie der Versuchslösung, so nimmt die Indikatorkonzentration in der letztgenannten Lösung während der Titration ab. Entweder soll die Normallösung Indikator in gewünschter Konzentration enthalten oder man muß während der Titration eine der Volumenänderung entsprechende Indikatormenge zuführen. Der erste Ausweg ist nicht zu empfehlen, weil man dann nur die Möglichkeit hätte, mit einem einzigen Indikator und bei einer bestimmten Indikatorkonzentration zu arbeiten; außerdem ist ja die Haltbarkeit der Indikatoren begrenzt. Der zweite Weg ist besonders bequem, wenn der Umschlag von Farblos nach Farbig geht. Man titriert in diesem Falle die Versuchslösung, die anfangs Indikator in derselben Konzentration wie die Vergleichslösung enthält, bis zur Gleichheit der Lichtabsorptionen, fügt dann eine dem verbrauchten Volumen entsprechende Indikatormenge zu und titriert weiter bis zur endgültigen Farbgleichheit. Der Mehrverbrauch beträgt im allgemeinen nur einige Tropfen Normalflüssigkeit. Titriert man von Farblos nach Farbig, so muß eine der Volumenänderung entsprechende Indikatormenge etwas vor dem Umschlagspunkt zugeführt werden.

Schließlich sei bemerkt, daß beim Arbeiten mit Lösungen kleiner Pufferkapazität nahe dem Neutralpunkt (in welchem Falle eine genaue p_H -Bestimmung allerdings nur bei der Titration in sehr ver-

dünnten Lösungen nötig ist) es keinen Zweck hat, die ganze Empfindlichkeit eines lichtelektrischen Colorimeters auszunutzen, sofern nicht mit großer Sorgfalt für den Ausschluß der Kohlensäure gesorgt wird. Titriert man z. B. starke Säuren mit starken Basen, so bieten die lichtelektrischen Methoden kaum einige Vorteile gegenüber den visuellen Methoden. Anders stellt sich aber die Sache für Titrationsen, deren Äquivalenzpunkt weit auf der sauren oder alkalischen Seite liegen, oder deren Reaktionsprodukte merkliche Pufferungseigenschaften zeigen. Hier ist es möglich, lichtelektrische Titrationsen zu verwenden für eine Mehrzahl von Bestimmungen, bei denen die gewöhnlichen visuellen Methoden versagen oder wenigstens ungenau sind, z. B. die Titration von sehr schwachen Säuren oder Basen, die Verdrängung mittelschwacher Säuren oder Basen sowie die Titration von schwachen Säuren mit schwachen Basen oder umgekehrt. Wenn nur ein geeigneter Indikator vorliegt, sind die lichtelektrischen Methoden bei Benutzung eines empfindlichen Apparates sogar genauer — und gleichzeitig einfacher — als die potentiometrischen Titrationsen. Die Höchstepfindlichkeit des von uns gebrauchten Apparates (Colorimeter nach Lange) betrug z. B. beinahe 1 Skalenteil je 0,1% Lichtabsorption, und bei günstigen Versuchsbedingungen entspricht demnach jedem Skalenteil 0,002–0,003 p_H -Einheiten (vgl. Abb. 32, S. 110). Zum Vergleich mag erwähnt werden, daß bei potentiometrischen Messungen ein Millivolt 0,017 p_H -Einheiten entspricht.

Es wird im folgenden über einige Beispiele aus der analytischen Praxis hinsichtlich der Anwendungen der lichtelektrischen Neutralisationsanalyse berichtet.

II. Experimenteller Teil.

Die im folgenden mitgeteilten Titrationsen sind — wie erwähnt — mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange ausgeführt worden¹⁾. Wie man die Wahl des Indikators und der Indikatorkonzentration zu treffen hat, ist schon im allgemeinen Teil klargelegt worden, ebenso wie die Vergleichslösung zu bereiten ist. Hier sei deshalb nur die Arbeitsvorschrift für die Titrationsen angeführt:

Die Vergleichslösung — genau 100 *ccm* — wird in eine Küvette, die Versuchslösung in bekanntem Volumen in eine andere Küvette abpipettiert und beiden Lösungen Indikator in gleicher Konzentration zugeführt. Erfolgt die Titration von Farbige nach Farblos, so stellt man die mit der Vergleichslösung gefüllte Küvette rechts und eine dritte mit Wasser gefüllte Küvette links; titriert man wieder von Farblos nach Farbige, so wird die Vergleichslösung auf die linke Seite gebracht. Jetzt wird die der Vergleichslösung gegenüberstehende Zelle bei voller Galvanometerempfindlichkeit abgeblendet, bis der Ausschlag etwa 5–10 Skalenteile beträgt. Die genaue Ablesung erfolgt nach 2–3 Minuten. Nach Verminderung der Empfindlichkeit des Galvanometers tauscht man die

¹⁾ Vgl. A. Ringbom, diese Ztschrft. 115, 336 (1938/39).

Küvette, in der sich die Vergleichslösung befindet, gegen die mit der Versuchslösung gefüllte Küvette aus. Die Titration erfolgt jetzt in üblicher Weise. Wenn man sich dem Endpunkt nähert, sollen die Drehwiderstände wieder auf volle Empfindlichkeit gestellt werden. Der früher mit der Vergleichslösung abgelesene Ausschlag entspricht dem Umschlagspunkt. Titriert man von Farblich nach Farblos, so fügt man — nachdem der Umschlagspunkt erreicht ist — eine dem zugeführten Volumen Normallösung entsprechende Menge Indikatorlösung zu; der Ausschlag steigt hierdurch etwas, und es wird noch ein wenig Normalflüssigkeit zur endgültigen Erreichung des Äquivalenzpunktes verbraucht. Titriert man von Farblos nach Farblich, so soll der fragliche Indikatorzusatz geschehen, kurz bevor man den Umschlagspunkt erreicht hat. Wenn man es wünscht, so kann man den Ausschlag der Vergleichslösung nach beendeter Titration kontrollieren, jedoch ist der Umschlag im allgemeinen so scharf, daß die hierdurch bedingte Korrektur unnötig ist. Ebenso spielen kleine Ungleichheiten der benutzten Küvetten gewöhnlich keine Rolle.

Es wurden bei allen Bestimmungen gelbe (doch nicht spektralreine) Filter verwendet. Die Absorptionskurven in logarithmischer Darstellung sind in der Abb. 34 wiedergegeben. Der Verlauf der meisten Kurven entspricht nur im Anfang dem Lambert-Beerschen

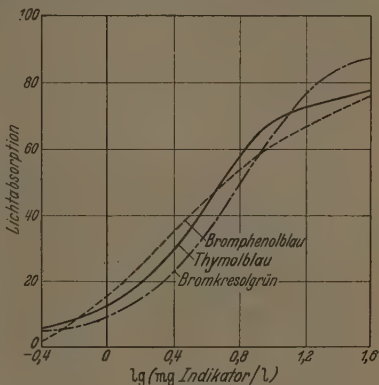


Abb. 34.

Lichtabsorption einiger Indikatoren in alkalischer Lösung.

Gesetz (vgl. Abb. 33, S. 111), der Wendepunkt liegt bei 40—50% Absorption statt bei 63,2%, und der Differentialquotient beträgt für Thymolblau und Bromkresolgrün etwa 75% Lichtabsorption je Logarithmeneinheit, für Bromphenolblau etwa 45% Lichtabsorption je Logarithmeneinheit (statt theoretisch 84%). Wenn z. B. $p_H = p_K$ ist, so wird in der Gleichung (16) $\frac{d p_H}{d I} = 0,027$ bzw. 0,045 und bei voller Galvanometer-

empfindlichkeit entsprechen jedem Skalenteil 0,003 p_H -Einheiten (Thymolblau, Bromkresolgrün) bzw. 0,005 p_H -Einheiten (Bromphenolblau).

Im allgemeinen Teil wurde schon angedeutet, welche analytischen Aufgaben auf lichtelektrischem Wege bequem und genau zu lösen sind. I. M. Kolthoff¹⁾ hat tabellarisch die p_H -Änderung in der Nähe des

¹⁾ Die Maßanalyse II (1931).

Äquivalenzpunktes für die Neutralisation und Verdrängung von Säuren und Basen verschiedener Stärke in übersichtlicher Weise zusammengestellt, und man kann mit Hilfe dieser Tabellen leicht entscheiden, mit welcher Genauigkeit eine Bestimmung bei verschiedenen Konzentrationen ausführbar ist. Bei visuellen Titrationen (also ohne besondere optische Hilfsmittel) rechnet Kolthoff mit einer Genauigkeit der Wahrnehmung eines p_H -Wertes von $\pm 0,1$ für den Fall, daß man eine Vergleichslösung mit richtigem Titrierexponenten benutzt. In der oben beschriebenen lichtelektrischen Ausführung ist ein Äquivalenzpunkt wenigstens auf $\pm 0,01 p_H$ zu bestimmen. Demnach sind in $0,01 n$ -Lösung Säuren und Basen, deren Dissoziationskonstante 10^{-8} oder größer ist, genau zu bestimmen; ist die Lösung normal, so läßt sich noch eine Säure oder Base, deren Dissoziationskonstante 10^{-10} beträgt, titrieren unter der Voraussetzung eines geeigneten Indikators. Auch der Anwendungsbereich der Verdrängungstitrationen wird durch die Einführung einer lichtelektrischen Methodik erheblich erweitert, denn der Äquivalenzpunkt bei der Verdrängung von Säuren oder Basen, deren Dissoziationskonstante 10^{-4} beträgt, kann noch genau bestimmt werden. Schließlich sei bemerkt, daß die Titration von mehrbasischen Säuren bzw. mehrsäurigen Basen bis zu einer bestimmten Stufe mit großer Genauigkeit auf lichtelektrischem Wege möglich ist.

In der Tabelle I (S. 117) sind einige Versuche verschiedener Art zusammengestellt. Es mag als Erläuterung folgendes angeführt werden:

Die näheren Versuchsbedingungen gehen aus den fünf ersten Spalten hervor, die letzte Spalte gibt ein grobes Maß für die Schärfe des Umschlages. Im allgemeinen ändert sich der Ausschlag in der Nähe des Umschlagpunktes beinahe gleichförmig; stellt man die Abhängigkeit des Ausschlages vom Reagenszusatz graphisch dar, so erhält man nahe dem Äquivalenzpunkt eine Gerade. Die Schärfe des Umschlages ist bei allen angeführten Titrationen so groß, daß von diesem Gesichtspunkt aus eine Genauigkeit entsprechend Fehlern von $\pm 0,2\%$ oder weniger gut möglich ist; jedoch ist die Genauigkeit nicht immer von der Umschlagsschärfe allein bestimmt. Neutralisiert man z. B. kleine Ammoniakmengen, so würde nach der Tabelle die Titration mit einer $10^{-4} n$ -Lösung noch genaue Werte geben. Der p_H -Wert einer Ammoniumchloridlösung, deren Gehalt kleiner als $0,01 n$ ist, wird aber in der Praxis hauptsächlich von der anwesenden Kohlensäure bestimmt. Auch die Genauigkeit einer Titration ist demnach vom Kohlensäuregehalt der Lösungen — oder richtiger ausgedrückt von der Differenz im Kohlensäuregehalt zwischen Versuchslösung und Vergleichslösung — abhängig. Bei den ausgeführten Bestimmungen wurde zwar dasselbe destillierte Wasser zur Bereitung aller Lösungen verwendet, aber die ammoniakalische Versuchslösung nimmt natürlich leicht Kohlendioxyd aus der Atmosphäre auf. Die Überein-

Zu bestimmende Substanz	Maßflüssigkeit	Zusammensetzung der Versuchslösung	Zusammensetzung der Vergleichslösung	Indikatormenge je 100 <i>ccm</i>	Skalentelle (0,2% Fehler (Normalität der Versuchssubstanz = Normalität der Maßflüssigkeit))
Borax	0,1 n-Salzsäure	{ ? Borax 0,2 n-Borsäure 0,1 n-NaCl	{ 0,2 n-Borsäure 0,1 n-NaCl	4 <i>ccm</i> 0,04% Bromkresolgrün	75
	0,01 n-Salzsäure	{ ? Borax 0,02 n-Borsäure 0,01 n-NaCl	{ 0,02 n-Borsäure 0,01 n-NaCl	4 <i>ccm</i> 0,04% Bromkresolgrün	10
	0,1 n-Salzsäure	{ ? Natriumacetat 0,1 n-Essigsäure 0,1 n-NaCl	{ 0,1 n-Essigsäure 0,1 n-NaCl	3 <i>ccm</i> 0,1% Bromphenolblau	5
Natriumacetat	0,01 n-Salzsäure	{ ? Natriumacetat 0,01 n-Essigsäure 0,01 n-NaCl	{ 0,01 n-Essigsäure 0,01 n-NaCl	2 <i>ccm</i> 0,1% Bromphenolblau	2
	0,1 n-Salzsäure	{ ? Na ₂ HPO ₄ 0,1 m-KH ₂ PO ₄ 0,1 n-NaCl	{ 0,1 m-KH ₂ PO ₄ 0,1 n-NaCl	4 <i>ccm</i> 0,04% Bromkresolgrün	22
	0,01 n-Salzsäure	{ ? Na ₂ HPO ₄ 0,01 m-KH ₂ PO ₄ 0,01 n-NaCl	{ 0,01 m-KH ₂ PO ₄ 0,01 n-NaCl	4 <i>ccm</i> 0,04% Bromkresolgrün	12
KH ₂ PO ₄ . . .	0,1 n-Natronlauge	{ ? KH ₂ PO ₄ 0,1 m-Na ₂ HPO ₄	0,1 m-Na ₂ HPO ₄	2 <i>ccm</i> 0,1% Thymolblau	10
	0,01 n-Natronlauge	{ ? KH ₂ PO ₄ 0,01 m-Na ₂ HPO ₄	0,01 m-Na ₂ HPO ₄	2 <i>ccm</i> 0,1% Thymolblau	3
	0,1 n-Salzsäure	{ ? Na ₂ CO ₃ 0,1 n-NaHCO ₃ 0,1 n-NaCl	{ 0,1 n-NaHCO ₃ 0,1 n-NaCl	2 <i>ccm</i> 0,1% Thymolblau	6
Na ₂ CO ₃ . . .	0,1 n-Salzsäure	{ ? NH ₃ 0,1 n-NH ₄ Cl	0,1 n-NH ₄ Cl	2 <i>ccm</i> 0,1% Bromkresolpurpur	> 100
	0,01 n-Salzsäure	{ ? NH ₃ 0,01 n-NH ₄ Cl	0,01 n-NH ₄ Cl	2 <i>ccm</i> 0,1% Bromkresolpurpur	100
	0,001 n-Salzsäure	{ ? NH ₃ 0,001 n-NH ₄ Cl	0,001 n-NH ₄ Cl	2 <i>ccm</i> 0,1% Bromkresolpurpur	14
	0,0001 n-Salzsäure	{ ? NH ₃	Dest. Wasser	2 <i>ccm</i> 0,1% Bromkresolpurpur	4
Ammoniak . .					

stimmung war noch bei der Titration einer 0,001 n-Ammoniaklösung mit Salzsäure derselben Normalität eine gute (Fehler $-0,3\%$), während bei der Titration einer 0,0001 n-Lösung der Fehler beinahe 2% betrug. Verhindert man mit besonderer Sorgfalt die Aufnahme des Kohlendioxyds, so kann die Genauigkeit noch erheblich gesteigert werden. Auch die Titration von Natriumcarbonat oder Kohlensäure zu Bicarbonat ist ein Beispiel einer Bestimmung, deren Genauigkeit unter Umständen illusorisch werden kann wegen des Kohlendioxydaustausches mit der Atmosphäre. Dagegen ist die Titration von Acetaten mit Salzsäure unabhängig vom Kohlensäuregehalt der Lösungen, weil der Äquivalenzpunkt weit auf der sauren Seite liegt. Hingegen ist bei der Titration von Acetaten in sehr verdünnter Lösung ($\leq 10^{-2}$ n) der p_H -Sprung im Äquivalenzpunkt so klein, daß die Abmessung der Indikatormenge mit größerer Sorgfalt geschehen muß als bei den übrigen in der Tabelle angeführten Titrationen.

Wenn die Vergleichslösung nicht stabil ist, so kann man sie durch eine Pufferlösung desselben p_H -Wertes ersetzen. Auf empirischem Wege läßt sich eine solche Lösung mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters sehr genau bereiten. Besonders bei Serienanalysen ist dieser Umstand zu beachten.

Die angeführten Beispiele mögen genügen. Sie zeigen, wie es bei Kenntnis der theoretischen Grundlagen der lichtelektrischen Neutralisationsanalyse möglich ist, viele analytische Aufgaben in vollkommenerer Weise als früher zu lösen. Die lichtelektrische Titration ist mit anderen Worten nicht, wie meistens bisher, nur als ein Kuriosum zu betrachten; sie ist vielmehr ein neues Beispiel von dem Erfolg, mit welchem man physikalische Methoden zur Lösung verschiedener analytisch-chemischer Probleme heranziehen kann.

Zusammenfassung.

Es wurde die Theorie der lichtelektrischen Neutralisationsanalyse entwickelt, auch wurden Ausdrücke für die erreichbare Genauigkeit einer p_H -Messung abgeleitet. Die optimalen Versuchsbedingungen hinsichtlich Indikatorwahl und Indikatorkonzentration wurden mit Hilfe der erhaltenen Gleichungen klargelegt.

Eine Arbeitsvorschrift für die lichtelektrische Titration mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange wurde gegeben und ein Kunstgriff für die Bereitung einer Vergleichslösung mit genau richtigem p_H -Wert beschrieben. Eine Reihe von Versuchen, die den Anwendungsbereich der fraglichen Titrationsmethoden veranschaulichen, wurde wiedergegeben.

^o
Abo (Finnland), Chemisches Institut der Abo Akademie.

Über die quantitative Trennung des Eisens von Kupfer und Mangan und die Bestimmung dieser Elemente.

Von

P. Spacu und M. Niculescu.

[Eingegangen am 23. Januar 1939.]

Bei der quantitativen Analyse verschiedener Legierungen, wie Ferromangan, Spiegeleisen, Mangankupfer, die eine große technische Bedeutung haben, hat man eine quantitative Trennung des Eisens von Kupfer und Mangan sowie die Bestimmung dieser Elemente durchzuführen.

Die bis jetzt dazu angewendeten Methoden sind die folgenden:

1. Nach der quantitativen Abscheidung der Kieselsäure wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und als KupferII-sulfid oder -oxyd bestimmt. Nach Reduktion mit Zink titriert man in einem Teil der filtrierten Lösung das Eisen mit Kaliumpermanganat und in einem anderen Teil das Mangan nach Volhard.

2. Nach quantitativer Abscheidung der Kieselsäure bestimmt man nach O. Pufahl zuerst in einem Teil der Lösung das Kupfer elektrolitisch, dann in einem anderen Teil der Lösung das Mangan nach Volhard, nachdem die Lösung zuvor mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd aufgeköcht worden ist. In einem letzten Teil der Lösung wird das Eisen maßanalytisch mit Kaliumpermanganat ermittelt, nachdem zuerst mit Schwefelwasserstoff das Kupfer entfernt und der Schwefelwasserstoff-Überschuß durch Kochen ausgetrieben worden ist.

Dieses letzte Verfahren wurde dadurch abgeändert, daß die Lösung nach der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers mit 2–3 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt wurde. Sodann wurde sie zusammen mit der vorher benutzten Anode gekocht, um das abgeschiedene Mangandioxyd in Lösung zu bringen. In einem Teil dieser Lösung wurde dann das Eisen nach vorheriger Reduktion mit Zinkamalgam maßanalytisch mit Kaliumpermanganat bestimmt. In einem zweiten Teil der Lösung wurde das Mangan nach Volhard titriert. Die Trennung des Mangans von Eisen könnte auch elektrolytisch nach R. Belasio¹⁾ ausgeführt werden; diese Methode nimmt aber mehrere Stunden in Anspruch.

In keinem Fall ist es möglich, das Eisen von Kupfer mittels Ammoniaks als Ferrihydroxyd abzutrennen, da dieses auch nach wiederholten Ausfällungen immer Kupferhydroxyd einschließt.

Außerdem müssen in den oben erwähnten Verfahren alle Lösungen frei von Salzsäure sein, da diese die Titration mit Kaliumpermanganat

¹⁾ Ann. Labor. Chim. Centr. delle Gabelle 6, 207 (1912); vgl. diese Ztschrft. 52, 205 (1913).

stören würde. Falls daher diese Säure zur Auflösung der betreffenden Legierung nötig war, muß sie durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt werden.

Das von uns vorgeschlagene Verfahren vermeidet gerade diese beiden Nachteile.

In einer früheren Arbeit gab einer von uns¹⁾ eine Trennungs- und Bestimmungsmethode des Eisens und Kupfers mittels Pyridins bekannt. Dieses Reagens erlaubt auch eine Trennung des Eisens von Mangan²⁾. Sobald wir feststellen konnten, daß diese Trennung des Eisens von Mangan quantitativ ist, haben wir das folgende Verfahren einer schnellen Trennung der drei Elemente Eisen, Kupfer und Mangan ausgearbeitet: Die wäßrige Lösung, die nach der quantitativen Abscheidung der Kieselsäure die drei oben erwähnten Ionen enthält, wird erhitzt und mit Pyridin versetzt. Falls die Lösung zu sauer ist, neutralisiert man den größten Teil der Säure zuerst mit Ammoniak und versetzt nachher mit Pyridin im Überschuß, wobei das gesamte Eisen sich als Ferrihydroxyd niederschlägt. In Gegenwart von Ammoniumsalzen erhält man einen sehr leicht filtrierbaren Niederschlag. Die Bestimmung des Eisens erfolgt wie gewöhnlich als Fe_2O_3 durch Glühen des erhaltenen Ferrihydroxyds. In der abfiltrierten Lösung bleiben die beiden anderen Elemente (Kupfer und Mangan) als Pyridinkomplexverbindungen von der Zusammensetzung $(\text{Me Py}_n)\text{X}_2$ zurück. Zu dieser Lösung wird nun Kaliumdichromat-Lösung im Überschuß hinzugefügt, die das ganze Kupfer als $(\text{CuPy}_4)\text{Cr}_2\text{O}_7$ ausfällt. Dieses wird abfiltriert und gewogen³⁾. In der zurückbleibenden Lösung wird das Mangan nach der von J. Dick⁴⁾ modifizierten Dakinschen Methode oder nach dem Verfahren von G. Spacu und J. Dick⁵⁾ bestimmt.

Ausführung der Methode. Zu der wäßrigen Lösung, die die Ionen der drei Elemente Eisen, Kupfer und Mangan enthält und deren Volumen auf 40–50 *ccm* gehalten werden soll (um ein nachheriges Eindampfen zu vermeiden), werden einige Tropfen konz. Salpetersäure zugegeben, falls das Eisen nicht schon als EisenIII vorhanden ist; darauf erhitzt man die Lösung und versetzt sie nachher mit einem Überschuß von Pyridin in Gegenwart von Ammoniumsalzen. Der erhaltene Ferrihydroxydniederschlag wird auf ein quantitatives Papierfilter filtriert. Da der Niederschlag aber bei der ersten Ausfällung etwas Kupfer zurückhält, wird er in warmer Salzsäure (1:1) gelöst; darauf neutralisiert man den größten Teil dieser Säure mit Ammoniak und fällt nochmals mit Pyridin aus. Das jetzt erhaltene Filtrat wird mit dem ersten vereinigt. Das nunmehr rein erhaltene Ferrihydroxyd wird samt dem Filter in einem

¹⁾ P. Spacu, Bull. Soc. chim. de France (5) 3, 1061 (1936). — ²⁾ J. A. Sanchez, Bull. Soc. chim. de France (4) 9, 880 (1911); vgl. diese Ztschrft. 52, 48 (1913). — ³⁾ P. Spacu, diese Ztschrft. 115, 423 (1938/39). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. 82, 401 (1930). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. 74, 188 (1928).

gewogenen Porzellantiegel getrocknet und nachher durch Glühen auf einem großen Teclubrenner in Fe_2O_3 übergeführt. Die Ergebnisse dieser und der früheren Arbeiten¹⁾ beweisen, daß es nicht nötig ist, die für die Bestimmung des Eisens unter Fällung mit Ammoniak angegebenen Vorsichtsmaßregeln einzuhalten.

Die nach der Abtrennung des Eisens erhaltene Lösung, deren Volumen nicht mehr als etwa 120 ccm (für ganz kleine Kupfermengen) betragen darf, versetzt man mit 1 ccm Pyridin und erhitzt sie auf etwa 30–40°. Nachher fällt man mit einer konzentrierten Lösung von Ammonium- oder Kaliumdichromat im Überschuß das gesamte Kupfer als $(\text{CuPy}_4)\text{Cr}_2\text{O}_7$ aus²⁾. Sind nur kleine Mengen von Kupfer vorhanden, dann bildet sich der Niederschlag unter Umrühren erst nach einiger Zeit. Nach dem Erkalten filtriert man durch einen Berliner Porzellanfiltriertiegel A_2 , wobei man den gesamten Niederschlag mittels einer Waschflüssigkeit, die 3 g Ammoniumdichromat und 3 ccm Pyridin auf 1 Liter Wasser enthält, in den Tiegel bringt. Jetzt wird der Niederschlag zweimal mit je 1 ccm Aceton, dem einige Tropfen Pyridin zugegeben worden sind, und dann noch zweibis dreimal mit je 2 ccm Äther gewaschen, 10 Min. lang in einem Vakuumexsiccator getrocknet und hierauf gewogen.

Es ist zweckmäßig, die Filtration in einem modifizierten Wittschen Filtrierapparat (Abb. 35) vorzunehmen, um das gesamte Filtrat gleich in einem Becherglas aufzufangen und somit ein nachheriges Eindampfen des Filtrates zu vermeiden. Wenn die Lösung, die jetzt nur das Mangan sowie den Überschuß von Dichromat und Pyridin enthält, eingedampft werden muß, dann ist es ratsam, Salzsäure bis zur sauren Reaktion zuzufügen, um eine etwaige Reduktion des Dichromats zu ChromIII-salz zu vermeiden. Dieses würde die Manganbestimmung stören und die Fehler der Ergebnisse vergrößern.

Für die Manganbestimmung haben wir die von J. Dick abgeänderte Dakinsche Methode, nämlich die Fällung als Manganammoniumphosphat $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

vorgezogen, da diese gegenüber der von G. Spacu und J. Dick angegebenen Methode auch in verdünnten Lösungen zu genauen Ergebnissen führt. Um einen reinen und schön aussehenden Niederschlag von Manganammoniumphosphat zu erhalten, wird in folgender Weise gearbeitet:

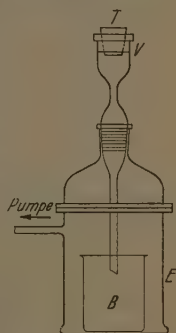


Abb. 35.

T = Tiegel
V = Vorstoß
E = Vakuumexsiccator
B = Becherglas.

¹⁾ P. Spacu, Compt. rend. **200**, 1595 (1935); Bull. Soc. chim. de France (5), **3**, 1061 (1936). — ²⁾ P. Spacu, diese Ztschrft. **115**, 423 (1938/39).

Tabelle I.

Angewendet $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Angewendet $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Angewendet $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden Fe_2O_3	Gefunden $(\text{CuPy}_4)\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gefunden $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden Fe	Gefunden Cu	Gefunden Mn	Be- rech- net Fe	Be- rech- net Cu	Berech- net Mn
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	%	%	<i>g</i>	%	%	<i>g</i>
0,2108	0,1502	0,03727	0,0430	0,3567	0,1260	14,27	25,35	0,03721	14,24	25,46	0,03727
0,2060	0,1770	"	0,0420	0,4212	0,1262	14,26	25,40	0,03727	"	"	"
0,2042	0,1609	"	0,0420	0,3847	0,1258	14,39	25,52	0,03715	"	"	"
0,2066	0,1554	"	0,0422	0,3695	0,1262	14,29	25,38	0,03727	"	"	"
0,2065	0,1702	"	0,0422	0,4050	0,1259	14,30	25,40	0,03718	"	"	"
0,2214	0,1566	"	0,0452	0,3738	0,1258	14,28	25,48	0,03715	"	"	"
0,1378	0,2414	"	0,0281	0,5768	0,1260	14,26	25,53	0,03721	"	"	"
0,1054	0,1326	"	0,0214	0,3160	0,1260	14,20	25,44	0,03721	"	"	"
0,3063	0,1072	"	0,0630	0,2560	0,1258	14,38	25,49	0,03715	"	"	"
0,1476	0,1044	"	0,0301	0,2492	0,1258	14,26	25,48	0,03715	"	"	"

Die betreffende Lösung wird in der Hitze mit Diammoniumphosphat und Ammoniak versetzt. Nach dem Erkalten, das auch auf irgend eine Weise beschleunigt werden kann, wird der Niederschlag auf ein quantitatives Papierfilter gebracht, mit einer 0,1% Diammoniumphosphat enthaltenden Lösung frei von Dichromat gewaschen und sodann in Salzsäure (1:1) aufgelöst. Das Mangan wird unter Einhaltung der Angaben von J. Dick wieder ausgefällt.

In der Tabelle I (S. 122) befinden sich die nach unserer Trennungsmethode erhaltenen Ergebnisse.

Diese Methode haben wir auch für die Analyse einer Mangan-Eisen-Kupfer-Legierung angewendet. Nach dem Lösen von 1 g der betreffenden Legierung und Abscheiden und Entfernen der Kieselsäure haben wir die Lösung auf 250 ccm gebracht und je 25 ccm davon für die Trennung benutzt.

Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in der Tabelle II.

Tabelle II.

Lsg. ccm	Legierung g	Fe ₂ O ₃ g	(CuPy ₄)Cr ₂ O ₇ g	MnNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	Fe %	Cu %	Mn %
25	0,0989	0,0404	0,0848	0,1900	28,57	9,15	56,73
25	0,0989	0,0404	0,0852	0,1890	28,57	9,19	56,43
25	0,0989	0,0404	0,0850	0,1900	28,57	9,17	56,73

Wie aus den gemachten Ausführungen zu ersehen ist, führt die vorgeschlagene Trennungsmethode zu sehr guten Ergebnissen. Außerdem ist sie viel einfacher und schneller ausführbar als die bis jetzt üblichen Verfahren.

Bukarest (Rumänien), Technische Hochschule.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs. P. Haas.

²⁸⁷ **Atomgewichte.** Die Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie¹⁾ hat soeben ihren 9. Bericht veröffentlicht, der die Zeit vom 30. September 1937 bis zum 30. September 1938 betrifft. Die Kommission, die unter dem Vorsitz von G. P. Baxter

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **72**, A 34 (1939). Bezüglich der früheren Berichte vgl. diese Ztschrft. **93**, 358 (1933); **105**, 205 (1936); **109**, 35 (1937); **112**, 342 (1938).

arbeitet, besteht aus den Herren G. P. Baxter, M. Guichard, O. Hönigschmid und R. Whytlaw-Gray. Von diesen Herren gehören G. P. Baxter und O. Hönigschmid der Kommission schon sehr lange an, während die anderen Herren jetzt zum erstenmal genannt werden.

Diesmal ist nur eine Änderung in der Atomgewichtstabelle beschlossen worden.

Das Atomgewicht des Phosphors ist von nun ab 30,98, statt wie bisher 31,02. Diese Änderung geschah auf Grund sehr sorgfältiger Untersuchungen von O. Hönigschmid und W. Menn. Diese Arbeiten bestanden in einem Vergleich von Phosphoroxychlorid mit Silber und Silberchlorid. Zur Entfernung von Pentachlorid wurde käufliches Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentoxyd erhitzt und zur Abtrennung von Trichlorid fraktioniert krystallisiert. Hierauf wurde es in einem völlig evakuierten Glasapparat (Fraktionierkolonnen) einer ganzen Reihe von Destillationen unterworfen. Im Verlauf einer jeden Destillation wurde eine Anfangsfraction, eine Mittelfraction und eine Endfraction entnommen. Die in Glaskugeln eingeschmolzenen Analysenproben wurden sowohl in der Luft als auch unter Wasser gewogen; sie wurden in einen verschlossenen Kolben unter Ammoniak gebracht; dann wurden die Glaskugeln zerschlagen. Die Glasscherben wurden gesammelt und gewogen, während die Lösung nach dem Ansäuern in üblicher Weise mit Silber und Silberchlorid verglichen wurde. Das Mittel von 15 Bestimmungen mit Silber ist die Zahl 30,981 für das Atomgewicht des Phosphors, das Mittel von 12 Bestimmungen mit Silberchlorid ist genau die gleiche Zahl. Es scheint sicher zu sein, daß der bisherige internationale Wert 31,02 zu hoch ist. Deshalb wurde das Atomgewicht in 30,98 geändert.

Die Kommission berichtet weiter über sonst im Berichtsjahr ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen. Diese sind ausgeführt worden von E. Moles und A. Escribano für Kohlenstoff, von E. Moles und Roquero für Stickstoff, von E. Moles und T. Toral für Fluor, von A. K. Brewer für Rubidium, von K. Gleu und K. Rehm für Ruthenium, von O. Hönigschmid und F. Wittner für Neodym, von G. P. Baxter und F. D. Tuemmler für Europium, von O. Hönigschmid und F. Wittner für Cassiopeium, von G. P. Baxter und W. M. Kelley für Blei und von A. O. Nier für Blei. R. Fresenius.

Qualitative Analyse. Einen Trennungsgang der Kationen ohne Verwendung von Schwefelwasserstoff beschreiben M. B. Rane und K. Kondaiah¹⁾. Die Verfasser unterscheiden sechs Gruppen, von denen die ersten fünf nach dem Schema der Tabelle I (S. 126) getrennt werden. Die Alkalien als sechste Gruppe werden in einer Sonderprobe untersucht. Über Einzelnachweise innerhalb der sechs Gruppen findet man Näheres in der Originalarbeit.

Über besondere Methoden zur Trennung der Kationen innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe berichten A. R. Middleton und G. T.

¹⁾ Journ. Indian Chem. Soc. 14, 46 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2873 (1937).

Wernimont¹⁾. Die Sulfide des Quecksilbers, Zinns, Arsens und Antimons werden durch Behandlung des gesamten Sulfidgemisches mit 3 ccm n-Natronlauge und mit 2 ccm einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natronlauge in einem Mörser herausgelöst. Nach Zugabe von 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser kann man die Lösung filtrieren.

Die Abtrennung des Schwefelquecksilbers von Sulfiden des Arsens gelingt leicht durch Einwirkung von 15 n-Ammoniak und Filtration des ersteren. Beim Arbeiten im halbmikrochemischen Maßstab bedient man sich mit Vorteil der Zentrifuge.

Recht interessant ist die Abscheidung des Antimonsulfids aus saurer Lösung, die zugleich Zinn enthält, durch Zugabe von viel Kochsalz: nach Ansicht der Verfasser bildet sich nämlich das komplexe Ion SnCl_6^{4-} .

Eine einfache Methode des Quecksilber- und Arsennachweises nebeneinander beschreibt S. L. Archangelowa²⁾. Nach Ausfällung der Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung behandelt der Verfasser die Sulfide mit Salpetersäure (D 1,2) unter schwachem Erwärmen. Hierbei bleiben Quecksilber- und Arsensulfid ungelöst. Nach Filtration wird der Rückstand in siedendem Königswasser gelöst und in 1–2 ccm der erhaltenen Flüssigkeit, die man mit Wasser verdünnt, das Quecksilber mit Zinn II-chlorid oder Kupferspänen nachgewiesen. Der Rest der Lösung, der das Arsen als Arsensäure enthält, wird eingedampft und der Rückstand mit Wasser wieder aufgenommen. Nach Übersättigen mit Ammoniak weist man das Arsenat-Ion mit Magnesiämischung bei Siedehitze nach.

Einen Trennungsgang der „zweiten und dritten“ Kationengruppe (Schwefelammonium- und Erdalkaligruppe) in Gegenwart des Phosphat-Ions beschreiben M. Stschigol und N. Dubinski³⁾. Die Untersuchungs-lösung engt man zur Verjagung etwaigen Schwefelwasserstoffs weitgehend ein und filtriert sie gegebenenfalls von Schwefel ab. Nach Oxydation mit Salpetersäure, besonders in Gegenwart von Eisen, prüft man wie üblich in einer kleinen Probe auf Phosphat-Ion. Den Rest der Lösung versetzt man in der Wärme unter häufigem Rühren mit gesättigter Sodalösung im Überschuß, sowie mit 2–3 ccm gesättigter Salmiaklösung. Ohne zu filtrieren gießt man die gesamte Flüssigkeit in ein gleiches Volumen schwach erwärmten konz. Ammoniaks, rührt um und erhitzt sie noch 5 Min. Nach Zugabe von 2–3 ccm konz. Ammoniak verfährt man weiter nach Tabelle II (S. 126).

Wie dieser Tabelle zu entnehmen ist, verwenden die Verfasser bekannte Hilfsmittel. Über Einzelnachweise gibt die Originalarbeit genügende Auskunft.

Einen völlig neuartigen Weg der Phosphatabscheidung als Ammonium-phosphormolybdat beschreiben L. W. N. Godward und A. M. Ward⁴⁾.

¹⁾ Journ. chem. Education 14, 184 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2564 (1937). — ²⁾ Laboratoriumspraxis (russ.) 1937, Nr. 3 S. 17; durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2563 (1937). — ³⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 9, 1510 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 4073 (1937). — ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. London 1937, S. 1337.

Tabelle I.

Probelösung mit 12 n-HCl erhitzen; + 16 n-HNO ₃ ; völlig eindampfen; mit verd. HNO ₃ aufnehmen, filtrieren:		
Niederschlag I (1. Gruppe): Ag, Sn, Sb.		
Filtrat II: Mit 20%iger (NH ₄) ₂ SO ₄ -Lösung kochen, filtrieren:		
Niederschlag II (2. Gruppe): Pb, Ba, Sr, (Ca).	Filtrat III: In einer Probe auf PO ₄ ^{'''} -Ion prüfen. Restlösung + NH ₄ OH + n-(NH ₄) ₃ PO ₄ -Lösung:	
	Filtrat IV: + NaOH im Überschuß:	
Niederschlag III (3. Gruppe): Bi, Mn, Fe, Al, Cr, Ca, Mg.		Filtrat V (5. Gruppe): As, Zn.
Niederschlag IV (4. Gruppe): Hg, Cu, Cd, Co, Ni.		

Tabelle II.

Filtration des erwärmten, ammoniakalischen Gemisches der „zweiten und dritten“ Kationengruppe in Gegenwart von PO ₄ ^{'''} -Ion:			
Niederschlag I: Phosphate, Carbonate und Hydroxyde von Fe, Mn, Al, Cr, Ba, Sr, Ca, Mg. + NaOH + Na ₂ O ₂ :			
Niederschlag IA: Phosphate, Carbonate und Hydroxyde von: Fe, Mn, Ba, Sr, Ca, Mg.			
Niederschlag IA 1: Fe, Mn.		Filtrat IA 2: Ba, Sr, Ca, Mg.	Filtrat IB: Al, Cr.
Filtrat II: Co, Ni, Zn, (Mg, wenn PO ₄ ^{'''} -Ionen nur in geringer Menge an- wesend sind).			

Nach Abtrennung der Salzsäure- und Schwefelwasserstoffgruppe verkocht man vorhandenen Schwefelwasserstoff und oxydiert die Lösung mit 1–2 *ccm* konz. Salpetersäure. Nachdem man eine kleine Probe auf PO_4''' -Ion geprüft hat, setzt man zu 0,5 *ccm* weiterer Flüssigkeit Salmiaklösung (0,5 g Ammoniumchlorid in 3 *ccm* Wasser) und Ammoniak im Überschuß zu. Bildet sich kein Niederschlag oder löst sich ein entstandener wieder auf, so handelt es sich nur um einige Glieder der Schwefelammoniumgruppe, die man nach üblichen Methoden untersucht. Entsteht jedoch eine in Ammoniak unlösliche Fällung, so verfährt man mit dem Rest der Lösung nach Tabelle III (S. 128). Natürlich muß in diesem Falle eine besondere Probe der Ursubstanz auf Alkalien geprüft werden.

Ergänzend empfehlen die Verfasser, nicht zu viel Ammoniumsalz vor der Ausfällung des Niederschlages I (Tabelle III) anzuwenden, da es die Löslichkeit des Barium- und Strontiumsulfats erhöht. (Im Filtrat I B würde man zum Nachweis des Strontiums besser gesättigtes Gipswasser statt verdünnter Schwefelsäure anwenden, da bei Gegenwart großer Mengen von Calcium auch dieses durch Schwefelsäure gefällt wird; nur müßte man in jenem Falle bis zu 20 Min. auf eine Strontiumfällung warten. O. F.)

Zum Filtrat II ist ein sehr großer Überschuß an Ammoniummolybdat zuzusetzen, um eine quantitative Erfassung des Phosphat-Ions zu gewährleisten; daher schlagen die Verfasser vor, höchstens 0,2 g Ursubstanz zu verwenden, wenn nicht Spuren gesucht werden sollen. Die Kochdauer von 5 Min. ist anzuraten, um mit dem Ammoniumphosphormolybdat auch eine weitgehende Abscheidung freier Molybdänsäure zu erzielen. Trotzdem bleiben erhebliche Mengen von Molybdän in Lösung, so daß ihre Beseitigung als Sulfid im Niederschlag II B 1 und im Filtrat II B 2 sich sehr nachteilig auswirkt.

Das Einleiten von Schwefelwasserstoff in das ammoniakalische Filtrat II B darf nicht allzu lange Zeit beanspruchen, da es eine Teilreduktion des Molybdäns zur Folge haben kann. Beim Ansäuern mit Salzsäure würde dieses nur unvollständig ausgefällt werden und die weitere Trennung sehr erschweren. Da das Molybdänsulfid andere Ionen stark adsorbiert, empfehlen die Verfasser, die molybdänhaltigen Sulfide gegebenenfalls aufzulösen und, wie unter Filtrat II B angegeben, wieder zu fällen. Die nachfolgende Oxydation mit Natriumperborat (NaBO_3) im Filtrat II B 2 ist erforderlich, da restlicher Schwefelwasserstoff und reduzierte, blau gefärbte Molybdänverbindungen den Magnesiumnachweis im Filtrat II B 2b beeinträchtigen würden.

Zur Ausfällung des Niederschlages II A wenden die Verfasser sehr konzentriertes Ammoniak an, um die zu untersuchende Flüssigkeit nicht zu stark zu verdünnen; recht schwierig gestaltet sich aber eine Zugabe des Ammoniaks (D 0,880) in sehr geringem Überschuß, um eine gleichzeitige Ausfällung des Calciums als Molybdat (CaMoO_4) zu vermeiden.

Recht interessant ist jedoch die Abtrennung des Calciums vom Magnesium als molybdänsaures Salz (Niederschlag II B 2a). Die An-

Tabelle III.

Zur sauren Untersuchungslösung füge man einige Kubikzentimeter verdünnte H_2SO_4 und etwa 1 g $(NH_4)_2SO_4$; kochen, filtrieren:		
Niederschlag I: $BaSO_4$, $SrSO_4$ ($CaSO_4$), 3–4 Min. mit 10 g Na_2CO_3 + 50 ccm H_2O kochen, filtrieren: Niederschlag: $BaCO_3$ ($BaSO_4$), $SrCO_3$ + CH_3COOH :		
Filtrat: + K_2CrO_4 :	Filtrat I B: + verd. H_2SO_4 : Weißer Niederschlag:	Filtrat I A: + K_2CrO_4 : Weißer Niederschlag:
Niederschlag I A: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Wie üblich trennen.	Niederschlag I B: CoS , NiS , ZnS , MnS (MoS_3), bzw. MoS_3 , Wie üblich trennen.	Niederschlag II A: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Wie üblich trennen.
Filtrat II B: NH_4OH ; mit H_2S -Gas sättigen; filtrieren und gut mit heißem Wasser auswaschen;	Filtrat II B 1: CoS , NiS , ZnS , MnS (MoS_3), bzw. MoS_3 , Wie üblich trennen.	Filtrat II B 2: mit heißem Wasser auswaschen;
Filtrat II B 2 (orange): + HCl , bis sauer; H_2S verkochen; filtrieren:	Filtrat II B 2 a: $CaMoO_4$. Bestätigung des Calciums durch Auflösen des Niederschlags in heißer verdünnter Schwefelsäure und durch Fällung mit Ammoniak und Ammoniumoxalat:	Filtrat II B 2 b: Zugabe von p-Nitrobenzazoresorcinol und so viel Natronlauge, bis die Farbe der Lösung sich ändert: Blauer gelatinöser Niederschlag:
Filtrat II: Zu etwa 25 ccm verdünnen: + 5 ccm konz. HNO_3 + 5 g NH_4NO_3 kochen; gepulvertes Ammoniummolybdat in großem Überschuß einrühren. 5 Min. kochen und filtrieren: Filtrat: Eine kleine Probe erhitzt man nochmals mit Ammoniummolybdat, um auf Vollständigkeit der PO_4 -Fällung zu prüfen. Den Rest der Lösung kühlt man ab und versetzt ihn unter Kühlung tropfenweise mit sehr konzentriertem Ammoniak (D 0.880), bis nur ein sehr geringer Überschuß vorhanden ist, und filtriert:	Niederschlag (gelb oder gelbweiß) verwerten.	Niederschlag (Blau) bzw. MoS_3 verwerten.
Filtrat verwerten.	Filtrat verwerten.	Filtrat verwerten.

Y
Mg.

(a.)

Sr.

Ba.

Niederschlag ($BaSO_4$) verwerten.

wendung großer Mengen an Ammoniumacetat erhöht zwar in geringem Maße die Löslichkeit des Calciummolybdats, ist aber notwendig, um einer Fällung freier Molybdänsäure vorzubeugen.

Zum Schluß erwähnen die Verfasser, daß die Verwendung ammoniakalischer Oxinlösung im Analysengang sich nicht bewährt habe, da die Anwesenheit des Molybdäns stört.

In einer Untersuchung über die Einwirkung von Blei-, Zink- und Bariumcarbonat auf Phosphat-, Arsenat- und Arsenitlösungen kommt A. D. Worobjewa¹⁾ zu dem Ergebnis, daß Phosphat- und Arsenat-Ionen durch Bleicarbonat bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen völlig niedergeschlagen werden. Im Gegensatz hierzu bleibt das Arsenit-Ion zu 80–93% in Lösung.

Der Verfasser erwähnt daher die Möglichkeit der Phosphatabscheidung im Analysengang nach obiger Methode.

Einen einfachen Nachweis der Magnesium-, Kalium-, Natrium- und Ammonium-Ionen nebeneinander beschreibt P. Wukolow²⁾. In zwei Einzelproben wird auf Magnesium- und Ammonium-Ionen wie üblich geprüft. Einen anderen Teil der Untersuchungslösung engt man weitgehend ein; 2 *ccm* dieser Flüssigkeit versetzt man mit 1,5–2,5 *ccm* Formalinlösung und läßt sie 5 Min. stehen. Hierdurch wird das Ammonium-Ion in bekannter Weise zu indifferentem Hexamethylentetramin umgesetzt: $4 \text{NH}_4^+ + 6 \text{HCHO} \longrightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4 \text{H}^+ + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Ohne erst die Ammoniumsalze abrauchen zu müssen, kann man aus dieser Flüssigkeit das Magnesium als Hydroxyd ausfällen. Zu dem Zweck halbiert man die Lösung und weist in der einen Hälfte, nach Ausfällung des Magnesiumhydroxyds mit Natronlauge, das Kalium-Ion mit Natriumhydrotartrat nach; aus dem anderen Teil der Lösung entfernt man das Magnesium durch Kalilauge und prüft mit Kaliumhydropyrosulfat auf Natrium.

Über einen einfachen Nachweis von Bor- und Kieselsäure berichtet A. Reich³⁾. In einem Tiegel wird die Substanzprobe mit einem Gemisch von Flußsäure und dem gleichen oder doppelten Volumen konz. Schwefelsäure übergossen; man bedeckt den Tiegel sofort mit einem Uhrglas, das an der konvexen Seite einen Wassertropfen trägt, den man durch geschicktes Neigen gleichmäßig um die Mitte ausgebreitet hat. Ist Borsäure oder Kieselsäure zugegen, so entstehen am Rande der wäßrigen Schicht weiße Häutchen oder „mattgeätzte“ Linien. Im Falle der Borsäure lösen sich jene in einem weiteren Tropfen Wasser; immerhin empfiehlt es sich, vorher die bekannte Curcuma-Reaktion auszuführen.

Einen „fraktionierten“ Nachweis des Quecksilbers liefert N. A. Tananajew⁴⁾. Eine Quecksilbersalzlösung, die mit einer Auflösung

¹⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 380 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1625 (1937). — ²⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1288 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 131 (1938). — ³⁾ Chem. Ztg. **61**, 707 (1937). — ⁴⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 356 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1626 (1937).

von 10 g Ätznatron und 10 g Kaliumjodid in 100 *ccm* Wasser versetzt ist, liefert mit ZinnII-chlorid, selbst in einer Verdünnung von 0.001 Normalität, eine deutliche Fällung bzw. Opaleszenz. Sind andere Kationen zugegen, so nimmt die Empfindlichkeit entsprechend ab, etwa auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$. Der Nachweis des Quecksilbers gelingt daher besonders gut, wenn es in größerer Menge vorhanden ist.

Die Reduktion des Quecksilber-Ions im alkalischen Gebiet gelingt auch mit ManganII-, EisenII- und AntimonIII-salzen. Der Einfluß der beiden letzteren läßt sich durch vorsichtige Oxydation mit Brom ausschalten.

Einen empfindlichen Nachweis des Cadmiums beschreibt F. P. Dwyer¹⁾. Man versetzt die schwach essigsäure Untersuchungslösung mit 4–5 Tropfen einer Auflösung von 0,02 g p-Nitrodiazoaminoazobenzol in einer Mischung von 100 *ccm* Alkohol und 1 *ccm* 2 n-Kalilauge. Übersättigt man die gesamte Flüssigkeit eben mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz einiger Tropfen Äther, so entsteht ein roter Niederschlag; die Erfassungsgrenze gibt der Verfasser mit 0,006 γ Cd an.

Ein Blindversuch mit Wasser ergibt nur eine rosaviolette Färbung. Der Nachweis mit dem neuen Reagens, „Cadion“ bezeichnet, gelingt in Gegenwart fast aller Kationen, sogar der 20000fachen Menge an Zink; die Hydroxyde des Kupfers, Nickels, Kobalts, Eisens, Chroms und Magnesiums hält man durch Zugabe von Seignettesalz in Lösung. Silber-, Quecksilber- und Ammonium-Ionen stören jedoch die Reaktion: sie müssen daher entfernt werden.

In cyankalischer Lösung soll nach Ansicht des Verfassers auch Magnesium gut erkannt werden.

Einen neuen Nachweis des Zinns, besonders in Gegenwart von Antimon, liefert R. H. Bullard²⁾ mit Hilfe von Phenylarsinsäure. Wie schon J. S. Knapper, K. A. Craig und G. C. Chandlee³⁾ festgestellt haben, kann man Zinn aus heißer, salzsaurer Lösung mit einer gesättigten Lösung an Phenylarsinsäure quantitativ als Metazinnsäure niederschlagen. Bullard gibt daher für den qualitativen Nachweis des Zinns folgende Vorschrift: 5 *ccm* der salzsauren, zinn- und antimonhaltigen Lösung werden zum Sieden erhitzt und mit 10 *ccm* heißer Phenylarsinsäurelösung (40 g/l) versetzt. Ein weißer, wolkiger Niederschlag, der fast immer plötzlich erscheint und aus Metazinnsäure besteht, deutet auf Zinn. Nach dem Erkalten wird gegebenenfalls auch Antimonylchlorid entstehen, jedoch nie in heißer, salzsaurer Lösung.

W. I. Kosakow⁴⁾ weist dreiwertiges Eisen neben größeren Mengen an Kupfer durch die bekannte Berlinerblau-Reaktion nach. Zunächst versetzt er die Untersuchungslösung mit Ammoniak im Überschuß, wodurch Eisen und einige andere Metalle als Hydroxyde ausgefällt werden,

¹⁾ Austral. Chem. Inst. 4, 26 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 822 (1937). — ²⁾ Journ. chem. Education 14, 312 (1937). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 55, 3945 (1933). — ⁴⁾ Laboratoriumspraxis (russ.) 1937, Nr. 4, S. 31; durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2873 (1937).

während Kupfer als komplexes Amminsalz in Lösung geht. Nach Filtrieren und Auswaschen löst man den Niederschlag in Salzsäure und prüft wie üblich mit gelbem Blutlaugensalz auf Eisen.

Einen Eisennachweis mittels Katalyse beschreiben L. Szebellédy und M. Ajtai¹⁾. Die in einem Mikroporzellantiegel von 0,5 ccm Inhalt befindliche Untersuchungslösung wird mit 0,1 ccm einer 0,01%igen, salzsäuren Lösung von p-Phenetidin versetzt. Nach Zugabe 1 Tropfens einer 2%igen, alkoholischen α, α' -Dipyridyllösung und 0,1 ccm 2%igen Wasserstoffperoxyds erhält man die für das EisenII-Ion charakteristische Rotfärbung. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,001 γ Eisen.

Den bekannten und sehr empfindlichen Nachweis des Mangans als Natriummanganat (Na_2MnO_4) benutzt M. Uljanitschew²⁾, um Mangan in wäßriger Lösung nachzuweisen. Man befeuchtet mit der Untersuchungslösung eine geringe Menge Natriumperoxyd, das sich vor allem durch niedrige Schmelztemperatur auszeichnet. Schon beim Erhitzen über der Spiritusflamme erhält man die charakteristische grüne Schmelze: $\text{MnCl}_2 + 2 \text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4 + 2 \text{NaCl}$.

Neue Farbreaktionen auf Niob und Tantal, besonders in Gegenwart von Titan, beschreiben M. S. Platonow, N. F. Kriwoschlykow und A. A. Marakajew³⁾. In ammoniakalischer Lösung liefert Niob mit einer Auflösung von Resorcin in gesättigter Ammoniumoxalatlösung eine Blaufärbung, während schwefelsaure Tantallösungen durch Pyrogallol gelb gefärbt werden. Die Empfindlichkeiten werden mit $5 \cdot 10^{-4} \text{ g Nb}_2\text{O}_5$ und 5 bis $7 \cdot 10^{-5} \text{ g Ta}_2\text{O}_5$ in 1 ccm Lösung angegeben. Beide Färbungen verschwinden durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd, das aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Titan die charakteristische gelbe Farbe der Pertitansäure hervorruft.

Liegt ein Oxydgemisch vor, so empfiehlt der Verfasser, eine Menge von 0,01–0,05 g im Platintiegel mit Kaliumpyrosulfat bei 450–700° C zu schmelzen und die Schmelze nach dem Erkalten mit 100 ccm heißer, gesättigter Ammoniumoxalatlösung auszulaugen. Die erhaltene Flüssigkeit kann zu obigen Nachweisen verwendet werden.

Die Erkennung der Eisencyanwasserstoffsäure wird von L. Szebellédy und M. Ajtai⁴⁾ in bezug auf ihre katalytische Wirkung auf Wasserstoffperoxyd und p-Phenetidin näher erörtert. Über Empfindlichkeit und Nachweis neben anderen Ionen gibt die Originalarbeit erschöpfende Auskunft.

Eine Tüpfelreaktion des Molybdäns in Stählen ohne Entnahme von Spänen beschreibt M. J. Petrow⁵⁾. Die Oberfläche des Stahles wird nach Reinigung mit Benzin und Alkohol mit 2–3 Tropfen Salpeter-

¹⁾ Ber. ung. Pharm. Ges. **13**, 791 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1410 (1938). — ²⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 195 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 822 (1937). — ³⁾ Chem. Journ. Ser. A. Journ. allgem. Chem. **6**, 1815 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2719 (1937). — ⁴⁾ Ber. ung. Pharm. Ges. **13**, 353 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1414 (1937). — ⁵⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1380 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2220 (1937).

säure (1:1) angeätzt. Nach Herstellung einer Lösung von 3 g Brom und 6 g Kaliumbromid in 15 cm Wasser wird die angegriffene Fläche mit dieser Flüssigkeit und nach 1–2 Min. noch mit 2–4 Tropfen Schwefelsäure (1:5) betupft. Nach weiteren 2–3 Min. saugt man die Feuchtigkeit mit Filterpapier auf und fügt schnell 1 Tropfen 3%iger Kaliumxanthogenatlösung hinzu. Sobald eine braunrote Färbung eingetreten ist, gibt man auf das benetzte Papier noch 1 Tropfen 10%iger ZinnII-chlorid-Lösung. Bildet sich ein schwach himbeerroter Fleck, so deutet er auf die Anwesenheit von Molybdän. Die Reaktion wird durch Silicium, Chrom, Wolfram und Nickel nicht gestört.

Zur Bereitung der Xanthogenatlösung gibt der Verfasser folgende Vorschrift: Eine Auflösung von 3 g KOH in 100 cm Alkohol wird mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geschüttelt. Nach völligem Eindampfen nimmt man den Rückstand mit der berechneten Menge an Wasser auf und benutzt diese Lösung zur Analyse.

Hinsichtlich des Nachweises von Schwefel und Phosphor in Eisen und Stahl nach Baumann bemerkt K. M. Rauner¹⁾, daß die Bräunung des auf die Metalloberfläche aufgelegten Bromsilberpapiers nur durch Schwefelgehalt bedingt wird. Hierbei ist es ohne Belang, ob das Papier trocken oder mit 5%iger Schwefelsäure befeuchtet verwendet wird. Nach Ansicht des Verfassers übt daher nur Schwefelwasserstoff, aber nicht Phosphorwasserstoff, eine Reaktion auf Silberbromidpapier aus. Wird das Papier jedoch mit Silbernitratlösung benetzt, so erzeugt auch der Phosphor der untersuchten Eisensorte einen braunen Fleck, der von Silberphosphid (Ag_3P) herrührt.

O. Fuchs.

Mikrochemie. *Physikalische und physikochemische Methoden und Apparate.* Die Mikrobestimmung der Dichte von S. Hochberg und V. K. La Mer²⁾ stellt eine Vereinfachung des Mikroverfahrens von H. G. Barbour und W. F. Hamilton³⁾ dar: Es werden die Zeiten miteinander verglichen, die ein Tropfen der wäßrigen Probelösung bzw. ein ebenso großer Tropfen einer Lösung von bekannter Dichte zu seinem Fall durch eine mit ihm nicht mischbare Flüssigkeit von geringer Viscosität und Flüchtigkeit — in diesem Fall eine Brombenzol-Xylol Mischung — benötigt. Für Kugeln gleicher Größe von den Dichten d_1 , d_2 , die durch ein Medium von der Dichte d' fallen, verhalten sich die Fallzeiten t_1 , t_2 zu einander wie folgt: $\frac{t_2}{t_1} = \frac{d_1 - d'}{d_2 - d'}$. . . (1). Für ein gegebenes Medium und einen gegebenen kugelförmigen Tropfen ist $d = \frac{k}{t} + d'$ (2)⁴⁾. Man findet mit Gleichung 2 das Auslangen, wenn keine größere Genauigkeit als $\pm 0,0001$ erstrebt wird. Will man

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 1069 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2873 (1937). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 291 (1937). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 74, 207 (1928). — ⁴⁾ d = Dichte des Tropfens, t = Fallzeit durch eine bestimmte Strecke, k = Konstante, die von Viscosität und Dichte des Mediums und der Fallstrecke abhängt.

aber eine Genauigkeit von $\pm 0,00001$ erreichen, so ist eine Korrektur anzubringen, deren Größe durch die Differenzen der Geschwindigkeit — und somit durch die Dichte — bestimmt ist, zwischen denen man interpoliert. Die angeführte Genauigkeit entspricht z. B. für den Fall des schweren Wassers $\pm 0,01\%$, berechnet als D_2O .

Ausführung: Für die Dichtebestimmung von wäßrigen Lösungen im Bereiche von $D^{25}_0 = 0,997—1,110$ wird eine Vergleichsskala von Kaliumchloridlösungen (0—17% mit Intervallen von 1%) durch Einwägen hergestellt. Aus diesen wird durch Verdünnung eine Reihe von Lösungen mit Stufen von je 0,25% Kaliumchlorid bereitet und in Schliff-Flaschen aufbewahrt. — Eine Reihe von 15 Probiergläsern (35 cm lang, lichte Weite 7 mm), die Brombenzol-Xylolgemische mit abgestuften Dichten zwischen D 0,996 und 1,108 enthalten, wird in einem auf $\pm 0,002^\circ$ geregelten Thermostaten mit Glasfenster aufgestellt. Der Durchgang der Tropfen zwischen zwei Marken, die 10 bzw. 25 cm unter dem Spiegel der Brombenzol-Xylol-Mischung angebracht sind, wird mit einer auf $\pm 0,2$ Sek. genauen Stoppuhr bestimmt. Es wird zuerst eine orientierende Dichtebestimmung durch Verwendung eines viscoseren Mediums ausgeführt, das aus Leichtbenzin¹⁾ und Dibutylphthalat in solchen Anteilen hergestellt wird, daß darin 1 Tropfen destilliertes Wasser zwischen den beiden Marken in 2 Min. hindurchfällt. Auf Grund des Versuches wird das Röhrchen mit derjenigen Brombenzol-Xylol-Mischung ausgewählt, welche die genaueste Dichtebestimmung ergibt; dies ist der Fall, wenn die Tropfen der Probe und der Standards die 15 cm lange Strecke in 25—70 Sek. passieren. — Die Tropfen treten aus einer im Original skizzierten, winklig S-förmigen Capillarpipette aus. Sie hat 3 mm lichte Weite und ist am Ende spitz ausgezogen, während in der weiteren Mündung ein dicht sitzender Glas-Stempel verschoben wird, der mit einem Gemisch von gleichen Teilen gepulvertem Kolophonium und Hahnfett überzogen ist. Der weite Rohranteil ist fast ganz mit Quecksilber gefüllt. Die Tropfen lassen sich durch Messung ihres Volumens zwischen 2 Marken mit 9 cm Abstand exakt reproduzieren und werden unter dem Spiegel der Brombenzol-Xylol-Mischung aus der Capillare gedrückt. Hebt man die Pipette aus dem Medium, so werden die Tropfen durch die Oberflächenspannung abgerissen. — Bei einer Interpolation zwischen Standardlösungen, die um 0,25% Kaliumchlorid differieren, beträgt die maximale Dichtekorrektur an Gleichung (2) —0,00002 bei einer Dichte, die ungefähr die Mitte zwischen den beiden Standardstufen hält.

J. Gicklhorn²⁾ berichtet über eine einfache Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten und festen Körpern und teilt neue Erfahrungen über die Grenzen und Fehler ihrer Auswertbarkeit mit. Wenn man eine Flüssigkeit mit einer anderen überschichtet, die mit der ersten mischbar ist, aber ein anderes spezifisches Gewicht besitzt, so erhält man nur dann eine beständige Trennungsfläche, wenn die dichtere Flüssigkeit unten ist.

¹⁾ „light petrolatum“. — ²⁾ Mikrochemie 22, 1 (1937); siehe J. Gicklhorn und A. Nistler, Protoplasma 7, 323 (1929).

Liegt sie dagegen oben, so treten Schlieren usw. auf. Je größer die Dichteunterschiede sind, desto beständiger ist die Grenzfläche. Haben beide Flüssigkeiten annähernd gleiches spezifisches Gewicht, so wird die Grenzfläche schon bei der geringsten Erschütterung zerstört. Als Vergleichsreihe dienen Zuckerlösungen von bekannter Dichte, die mit der Probenflüssigkeit unter- oder überschichtet werden. Konzentrationsunterschiede der Zuckerlösungen von 0,2% bedingen noch sehr klare Ergebnisse. Das Verfahren gestattet, eine Bestimmung auf die 4. Dezimale genau auszuführen. Dabei ist eine Temperaturkorrektur für Zuckerlösungen anzubringen¹⁾.

Ausführung: Die Überschichtungsküvette besteht aus Glasstreifen, die mit Paraffin auf einen Objektträger so aufgekittet werden, daß ein Celluloidstreifen durch einen feinen seitlichen Spalt leicht beweglich eingeschoben werden kann. Auf diese Weise wird die Mikrokammer in zwei Hälften geteilt. Die Vergleichs-Zuckerlösung wird mit einer Mikropipette in die untere Hälfte gebracht, der Celluloidstreifen wird eingeschoben und die Probelösung in den oberen Teil der Kammer eingefüllt. Nach Herausziehen des Streifens stellt sich eine Grenzschicht ein. Die Überschichtungsküvette ist dann vorzuziehen, wenn man das spezifische Gewicht fester, wasserunlöslicher Teilchen, z. B. von Krystallen, mikroskopisch kleinen Zellen oder Zellbestandteilen bestimmen will. In diesem Fall beobachtet man das Sinken der Probekörper mikroskopisch: Sie durchdringen die Grenzschicht nicht, wenn die unterschichtete Zuckerlösung dichter ist als der untersuchte feste Körper. Ist das spezifische Gewicht des Probekörpers gleich dem der Vergleichs-Zuckerlösung, so fällt das Teilchen in der Grenzschicht kaum merklich.

Das beschriebene Gerät kann nach R. Collander²⁾ durch Glascapillaren ersetzt werden, in die je 1 Tropfen der Probelösung eingesaugt wird. Man taucht dann die Capillaren in die Vergleichslösungen von verschiedenem spezifischen Gewicht und beobachtet, ob Flüssigkeit ein- oder austritt.

Es empfiehlt sich, als Vorprobe ein älteres Verfahren von J. Gicklhorn³⁾ zu verwenden. Es besteht darin, daß man eine Glascapillare von 1,5 mm $\varnothing$ mit verschiedenen Zuckerlösungen füllt und die Umschichtungsgeschwindigkeit gegenüber der Probelösung bestimmt. Wenn keine große Genauigkeit erstrebt wird, so genügt es bereits, die Steiggeschwindigkeit der Probenflüssigkeit in einer Zuckerlösung von z. B. 8% 1—2mal abzulesen, um das spezifische Gewicht wenigstens auf die 3. Dezimale genau anzugeben.

Bei Versuchen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten und der Teilchengrößen von Farbstofflösungen in der oben erwähnten Mikrokammer treten Schwierigkeiten auf. Überschichtet man z. B. ein mit Methylenblau oder Methylviolett gefärbtes Blutserum mit reinem Serum,

¹⁾ Siehe H. Landolt und R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl., S. 311, 312 (1912). Dort sind auch die spezifischen Gewichte der Zuckerlösungen angegeben. — ²⁾ Protoplasma 8, 440 (1930). —

³⁾ Mikrochemie 11, 369 (1932).

so bilden sich sehr bald unregelmäßige Vorwölbungen und feine Stränge, die in das ungefärbte Serum vordringen. Diese Erscheinungen dürften, ebenso wie die „Barophorese“¹⁾ oder die „Intertraktion“²⁾, auf ungleiche Diffusionsgeschwindigkeiten in der Grenzzone zurückzuführen sein³⁾. Die Erscheinungen der Barophorese (Eindringen eines Sols in eine etwas weniger dichte überschichtete oder in eine etwas dichtere unterschichtete echte Lösung) und der Intertraktion (wechselseitige Durchdringung von Sol und echter Lösung in Fäden und scharf umrissenen Schlieren) werden im Original näher erörtert. Die Barophorese tritt allerdings bei der Überschichtungsprobe nach $\frac{1}{2}$ —1 Min. langer Berührung beider Flüssigkeiten noch nicht merkbar auf; es müssen jedoch gerade während dieser Zeit bei Gleichheit der Dichten schon Grenzschichtveränderungen eingetreten sein. Bei der Capillarenmethode nach Collander stört die Barophorese noch weniger. Die Intertraktion jedoch wird schon während der erwähnten $\frac{1}{2}$ —1 Min. merklich.

Die Grenzschicht läßt sich gewöhnlich auch bei farblosen Flüssigkeiten deutlich erkennen. Will man die Erscheinung durch Färbung verdeutlichen, so empfiehlt es sich, die Vergleichslösung mit Spuren von Uranin zu versetzen und gegen dunklen Hintergrund zu beobachten.

Diese Methoden werden vor allem zur Feststellung von Veränderungen des spezifischen Gewichts biologischer Flüssigkeiten, z. B. der Hämolymphe niederer Tiere, herangezogen.

Y. P. Liu und T. P. Chou⁴⁾ benutzen zur Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast statt des Schmelzröhrchens ein kugelig aufgeblasenes Röhrchen. Die Ausführung lehnt sich ganz an das von J. H. C. Smith und W. G. Young⁵⁾ angegebene Verfahren an.

Wird *d*-Limonentetrabromid anstatt Campher als Lösungsmittel für organische Substanzen bei der Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Rast verwendet, so finden H. Y. Fang und P. P. T. Sah⁶⁾ eine kryoskopische Konstante von durchschnittlich 30,7. *d*-Limonentetrabromid eignet sich vor allem zu Molekulargewichtsbestimmungen von Terpenen, Phenolen, Säuren, Halogeniden und Nitroverbindungen.

Zur Bestimmung des Brechungsexponenten von Schmelzen versetzt L. Kofler⁷⁾ das mikroskopische Präparat der Probe mit einigen Stäubchen eines Glaspulvers von bekanntem Brechungsexponenten und schmelzt es unter dem Mikroskop, wobei 1. der Mikro-Schmelzpunkt der Substanz bestimmt und 2. der Brechungsexponent der Schmelze mit dem der Glassplitter verglichen wird. — Behelfe: 1. Ein Heiztisch zur Mikro-Schmelzpunktbestimmung nach L. Kofler und H. Hilbek⁸⁾ oder von L. Kofler⁹⁾. 2. Eine Skala von 16 Glaspulvern mit Brechungsexponenten

¹⁾ N. P. Peskoff, Kolloid-Ztschrft. **33**, 215 (1923). — ²⁾ A. E. Wright, Proc. Roy. Soc. London **92**, 118 (1921); **125**, 587 (1929). — ³⁾ A. Szegvári, Kolloid-Ztschrft. **33**, 324 (1923). — ⁴⁾ Journ. Chinese Chem. Soc. **4**, 422 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3990 (1937). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. **75**, 397 (1928). — ⁶⁾ Journ. Chinese Chem. Soc. **4**, 429 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3990 (1937). — ⁷⁾ Mikrochemie **22**, 241 (1937). — ⁸⁾ Vgl. diese Ztschrft. **90**, 73 (1932); **99**, 361 (1934). — ⁹⁾ Vgl. diese Ztschrft. **105**, 293 (1936).

zwischen 1,4339 und 1,8052 nach G. Linck und E. Köhler¹⁾; sie wird vom Rheinischen Mineralienkontor Dr. F. Krantz (Bonn) geliefert. 3. Zeiss-Ikon-Filter R 10 oder Lifa-Filter Nr. 200 c. — Ausführung: Der Brechungsexponent der Schmelze wird mit dem des Glaspulvers mit Hilfe der Becke-Linie wie bei der üblichen Einbettungsmethode verglichen. Man arbeitet am besten bei einem durch die erwähnten Filter monochromatisch gemachten Licht. Da der Brechungsexponent der Flüssigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt, der des Glases aber sich kaum merkbar ändert, läßt sich bei den meisten Stoffen eine Temperatur finden, bei der das Glaspulver unsichtbar wird. Es ist leichter, die Glassplitter beim Verschwinden bis zur Grenze der Sichtbarkeit zu verfolgen, als sie nach dem Unsichtbarwerden beim Wiederauftauchen möglichst bald wiederzufinden. Will man daher das Temperaturintervall möglichst einengen, so empfiehlt es sich, den unteren Wert beim Temperaturanstieg und den oberen beim Temperaturabfall zu ermitteln. Es gelingt bei manchen Stoffen, mit zwei benachbarten Skalengliedern, natürlich bei verschiedenen Temperaturen, Gleichheit des Brechungsexponenten zu erzielen, z. B. bei Antipyrin. Dadurch ist eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Brechung je 1° und somit eine Aussage über die Genauigkeit der Messung möglich. Bei manchen Substanzen vermag man bloß festzustellen, daß der Brechungsexponent der Schmelze zwischen den Werten zweier in der Skala aufeinanderfolgender Glaspulver liegt. Das ist dann der Fall, wenn sich eine sehr flüchtige Substanz nicht so weit über den Schmelzpunkt erhitzen läßt, daß ihr Index auf den des nächst niedrigeren Gliedes der Vergleichsskala sinkt, und wenn sich obendrein die Schmelze nicht so stark unterkühlen läßt, daß sie, ohne zu erstarren, den Brechungsexponenten des nächst höheren Skalengliedes erreicht. Bei den meisten Substanzen läßt sich jedoch ein ganz genauer Brechungsexponent bestimmen.

A. E. Sandström²⁾ untersucht, ob die Sperrschicht-Photzellen bei mikrophotometrischen Messungen reproduzierbare Werte ergeben und in welchem Maße die von ihnen gelieferte Intensität der Lichteinstrahlung proportional ist. Eine bestimmte meßbare Lichtintensität I wird durch stufenweise Zwischenschaltung von gleich starken Absorbenschichten vermindert. Dabei ergibt es sich, daß $\frac{S_0}{S_n}$ und n zu einander vollkommen proportional sind³⁾. Die größte gemessene Absorption beträgt 98%. Auch nach 12stündiger ununterbrochener Bestrahlung mit voller Lichtintensität werden die gleichen Werte gefunden. Demnach sind Sperrschichtzellen für photographische Intensitätsmessungen brauchbar, solange die Stromstärke nicht unter 0,01 mAmp. sinkt.

Eine Mikromethode zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Diazoessigesters führen Ph. Groß, H. Steiner und F.

¹⁾ Chemie d. Erde 4, 458 (1930). — ²⁾ Ark. Mat. Astron. Fysik B., 25, Nr. 18, S. 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4536 (1937). — ³⁾ S_0 , S_n = Photzellenströme für 0 bzw. n Absorbenschichten; n = Anzahl der letzteren.

Krauss¹⁾ in einem nachstehend beschriebenen Apparat (Abb. 36) durch. Das Volumen des beim Zerfall des Diazoessigesters entstehenden Stickstoffs wird in einer Capillare bei konstantem Druck gemessen. Als Reaktionsgefäß dient ein Quarzkölbchen K, das mit den Schliffen P, Q an die übrige Apparatur angeschlossen ist. Das seitlich eingeschmolzene Röhrchen dient zum Durchpumpen von Luft durch die Lösung. Der übrige Apparat besteht aus Capillaren: A ist ein Sammel- und Meßrohr für den Stickstoff, B ein Niveaurohr, C ein Dreiwegehahn mit den zugehörigen Rohrstücken X, Y, Z. D ist ein gewöhnlicher Hahn und E eine Luftfalle. An F ist der Schlauch des Quecksilber-Niveaugefäßes angeschlossen.

Ausführung: In K wird die Lösung der zur Zersetzung dienenden Säure und des Esters eingefüllt. K wird bei geöffnetem Hahn D an die Meßapparatur angeschlossen und D bei gehobenem Niveaugefäß geschlossen. Y und Z werden verbunden, und es wird durch Senken des Niveaugefäßes Luft durch die Lösung gedrückt. Hierauf werden X, Y und Z verbunden, das Quecksilber in A und B wird auf gleiches Niveau gehoben und die Null-Lage abgelesen. Ebenso werden in geeigneten Zeitabständen nach gründlichem Durchpumpen die Niveauveränderungen abgelesen. Die Reaktionstemperatur wird durch ein Dewargefäß mit Eiswasser oder durch einen Thermostaten eingestellt. In diese Gefäße taucht K bis zu einer Marke oberhalb von P, Q ein. — Bei einem kinetischen Versuch wird 6—10mal abgelesen, dann wird K aus dem Thermostaten gehoben und bis zum vollständigen Zerfall des Esters in entsprechend heißes Wasser getaucht. Bevor Säure und Diazoessigester vermischt werden, muß der Ester in reinem Wasser ganz gelöst sein. Die Esterkonzentration darf nicht höher sein als 2%, das Wasser (0,3 *ccm*) ist vor dem Ester (0,005 *ccm*) in K einzufüllen und die Lösung in oben beschriebener Weise durchzumischen. Erst dann werden 0,06 *ccm* einer 10^{-2} n- bis 10^{-3} n-Pikrinsäurelösung zugesetzt; alle Zusätze erfolgen aus geeichten Mikropipetten. Der zu untersuchende Diazoessigester muß durch Hochvakuumdestillation und Aufbewahren in festem Kohlendioxyd sorgfältig gereinigt sein. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion wird graphisch durch Auftragen von $\log(a-x)$ gegen *t* ermittelt. Es lassen sich auch andere, unter Gasentwicklung verlaufende Reaktionen mit 0,3 *ccm* Lösung (und weniger) befriedigend messen. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte stimmen mit den aus Makroversuchen gewonnenen auf wenige Prozente überein.

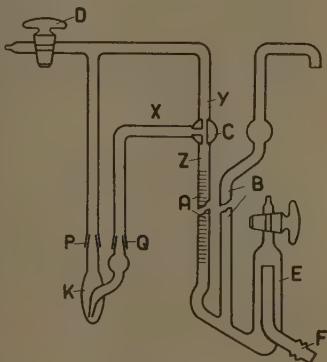


Abb. 36.

¹⁾ Mikrochim. Acta 1, 87 (1937).

Die beste Lichtquelle für Capillarchemie und Mikroskopie im Fluoreszenzlicht ist nach E. A. Hauser und C. J. Frosch¹⁾ die Capillar-Quecksilberlampe²⁾, die von der General Electric Company unter der Bezeichnung „capillare Quecksilberdampf-Lampe (mit Luftmantel) Type H 3“ hergestellt wird. Nächste dieser Lampe ist die von M. Haitinger³⁾ konstruierte Beleuchtungsanordnung mit eisenimprägniertem Kohlenlichtbogen die beste Lichtquelle für fluoreszenzmikroskopische Arbeiten. Der einzige wesentlichere Unterschied von der Anordnung Haitingers liegt darin, daß die amerikanischen Verfasser das Ultraviolettlicht nach Passieren der mit Kupfersulfatlösung gefüllten Küvette durch ein „Sendlinger-UG 1“-Filter treten lassen, das alle Strahlen unter 3100 und über 3900 Å ausschaltet.

Man kann mittels der Fluoreszenzmikroskopie die Emulsionsbildung und den Einfluß der „Emulsionsbildner“ auf die Stabilisierung von Emulsionen studieren: Es läßt sich nach bloßem Miteinander-Verühren zweier Flüssigkeiten unmittelbar bestimmen, welche der Flüssigkeiten emulgiert worden ist, wenn wenigstens eine von ihnen Fluoreszenz zeigt. Dies kann auch so geschehen, daß man in der Flüssigkeit Substanzen von bekannter Fluoreszenz löst, die mit der anderen Phase nicht mischbar sind [„Fluorochrome“⁴⁾]. Durch Zusatz von emulgierenden Agenzien oder Substanzen, die die Bildung solcher Emulsionen *in situ* hervorrufen, ist man imstande, die tatsächlich stattfindenden Reaktionen visuell zu untersuchen⁵⁾. Man kann ferner Geschwindigkeit und Ausmaß von Imprägnierungen verfolgen sowie die Erzflotation studieren. — Für quantitative Messungen kann man einerseits das gewöhnliche Photometerprinzip benutzen, indem man ein Photometerokular anbringt und Intensitätsmessungen der zu untersuchenden Probe photometriert. Andererseits kann man ein Okular mit beweglichem Spalt verwenden, das mit einer Photozellen-Registriervorrichtung verbunden ist. Letzteres Instrument liefert wohl genauere Ergebnisse, erfordert aber eine Lichtquelle von konstanter Intensität.

Die Anordnung der senkrechten Mikroelektrophorese-Zelle mit unpolarisierbaren Elektroden von H. A. Abramson, L. S. Moyer und A. Voet⁶⁾ läßt eine höchstens einstündige Beobachtung eines und desselben mikroskopischen Teilchens zu, ohne daß dessen Sedimentation stört. Die Konstruktion und Kalibrierung des Apparates⁷⁾ ist ähnlich dem von H. A. Abramson⁸⁾ beschriebenen Gerät mit waagrechtlicher Zelle (Abb. 37, S. 139). Der Apparat zeigt dieselbe Elektroden-Anordnung, wie sie für die horizontale Zelle angegeben worden ist; er besteht aus einem Stück und wird am Mikroskopstativ befestigt. Bei

¹⁾ Journ. Opt. Soc. America 27, 110 (1937). — ²⁾ S. Dushman, Journ. Opt. Soc. America 27, 17 (1937). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 99, 357 (1934). —

⁴⁾ M. Haitinger und L. Linsbauer, vgl. diese Ztschrft. 98, 273 (1934). —

⁵⁾ C. J. Frosch und E. A. Hauser, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 423 (1936). — ⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 58, 2362 (1936). — ⁷⁾ Erzeuger:

J. D. Graham, Haddonfield, New Jersey. — ⁸⁾ Journ. Gen. Physiol. 12, 469 (1929); H. A. Abramson und E. B. Grossman, Journ. Gen. Physiol. 14, 563 (1931).

Benutzung der Zelle wird das Mikroskop waagerecht gekippt. Der punktiert gezeichnete waagerechte Stab ist an dem Sitz des L-förmig gebohrten Hahnes angeschmolzen, kann am Haken aus Messingband vor dem Objektiv aufgehängt und mit einer Messing-Federklemme am Stativ befestigt werden. Diese Klemme ist der Größe und Form des Mikroskopstativs sowie den Objektträgern angepaßt, welch letztere an dem waagerechten Stab und den seitlichen Schenkeln befestigt werden. Die Verbindungen der Zelle selbst mit den beiden Elektroden können nach Bedarf geändert werden: So kann z. B. der Trichter größer oder durch andere Füllvorrichtungen ersetzt sein; die Seitenschenkel können direkt von den Hähnen zur Zelle führen usw. Die Hauptabmessungen des Apparates sind: Länge 42 mm, mittlere Tiefe 0,615 mm, Breite 12 mm;

$$k = \frac{\text{halbe Breite}}{\text{halbe Dicke}}.$$

Arbeitsweise. Da die eigentliche Zelle fast rechteckigen Querschnitt hat, läßt sich die Lage der stationären Niveaux nach der Gleichung von S. Komagata¹⁾ berechnen:

$$y = \pm b \left[\frac{1}{3} + \frac{128}{\pi^5 k} \right]^{1/2}.$$

Hier ist y das von der mittleren Achse aus gemessene Niveau; k siehe oben; b die Dicke. Die ermittelten Werte für die Niveaux bewegen sich im allgemeinen zwischen 0,2 und 0,8 der Gesamttiefe. Sollte die Einstellung auf Decke und Boden der

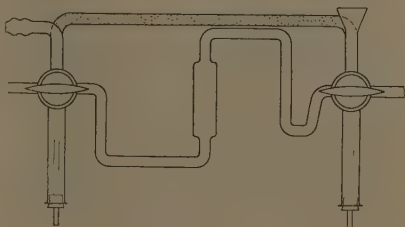


Abb. 37.

Zelle schwer fallen, so füllt man die Zelle mit in Wasser suspendiertem Glas- oder Quarzpulver und legt sie so lange Zeit flach hin, bis einige Teilchen an beiden Wänden hängen bleiben. — Ein fallendes Teilchen strebt danach, auf einem von seiner Dicke bestimmten stationären Niveau der Zelle zu bleiben. Sobald es dieses erreicht hat, kann es lange Zeit beobachtet werden; es ist jedoch eine Korrektur für Gravitationskräfte anzubringen. Dies geschieht dadurch, daß man die Fallgeschwindigkeit des Teilchens mit der Stoppuhr bestimmt, während man es in einer Richtung bewegt, und dann das elektrische Feld umkehrt und die Messung über die gleiche Strecke in umgekehrter Richtung wiederholt. Auch die Wirkungen kleiner Konvektionsströme werden so eliminiert. Eine störende Wirbelbildung durch schwerere, sich zu rasch senkende Teilchen wird oft dadurch beseitigt, daß der Apparat eine Zeitlang stromlos stehen gelassen wird. Zur Beleuchtung des Sols sind wassergekühlte Lichtquellen zu verwenden. Es

¹⁾ Res. of the Electrotechn. Lab. (Tokyo), Nr. 348 (1933). Siehe auch G. E. van Gils, Dissertation Utrecht 1936.

ist unbedingt die Fallgeschwindigkeit jedes Teilchens über den ganzen Abstand zu ermitteln. Bei langdauernden Beobachtungen ist ein Metronom einer Stoppuhr vorzuziehen. — Untersucht man ein Gemisch von Kolloidiumteilchen und Asbestnadeln in der Zelle, so wandert jede von beiden Teilchenarten mit derselben Beweglichkeit nach beiden Richtungen. In der senkrechten Zelle hingegen wirkt auf die langen Nadeln eine größere Gravitationskomponente ein, so daß die Nadeln schneller wandern als die Kolloidiumteilchen. Kehrt man aber den Strom um, so daß die Teilchen jetzt gegen die Schwerkraft wandern, so durchlaufen beide Teilchenarten die gesamte Strecke in der gleichen Zeit. Nadel förmige Teilchen (z. B. Asbest) stellen sich in der senkrechten Zelle so ein, daß beide Nadelenden auf demselben elektroosmotischen Niveau liegen. Das ist bei der waagerechten Zelle nicht immer der Fall. Demnach ist also die senkrechte Zelle für die Untersuchung nadel förmiger Teilchen geeigneter. Die mit der senkrechten Zelle erhaltenen Werte stimmen mit den in der waagerechten Zelle und im U-Rohr erhaltenen im Rahmen der Versuchsfehler überein.

P. Haas.

Mikro-Mineralanalyse. Man kann Mineralkörner auf der Glaspföplplatte nach H. Schäfer¹⁾ in Flüssigkeiten von gestaffelten Brechungsexponenten bringen und das Brechungsvermögen des Minerals annähernd ermitteln.

P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Mesech.

Bestimmung von Kupfer. Eine Modifikation der bekannten Bestimmungsmethode des Kupfers als KupferI-sulfid nach H. Rose²⁾ schlägt G. Gallo³⁾ vor. Das mit Schwefelwasserstoff gefällte KupferII-sulfid wird bei 90—95° getrocknet, in einem Rosetiegel mit Schwefel vermischt und im Schwefelwasserstoffstrom zunächst langsam, dann 10—15 Min. stark über dem Teclubrenner erhitzt. Schließlich läßt man im Wasserstoffstrom erkalten. Nach Ansicht des Verfassers stellt diese Vorschrift eine Verbesserung der Methode von Rose dar, da die ausschließliche Reduktion im Schwefelwasserstoffstrom zu hohe, die Reduktion im Wasserstoffstrom allein zu niedrige Werte liefert⁴⁾.

Eine indirekte argentometrische Methode zur Bestimmung von Kupfer gibt V. J. Occleshaw⁵⁾ an. Sie fußt auf der Reaktion



und ist schon früher beschriebenen Methoden, die von einem Cuprohalogenid ausgehen, im wesentlichen analog. Das Kupfersalz wird in das

¹⁾ Mikrochim. Acta 1, 144 (1937); vgl. auch diese Ztschrift. 115, 347, 428 (1938/39). — ²⁾ Poggendorffs Ann. 110, 120, 138 (1860). — ³⁾ Annali Chim. Appl. 27, 269 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 1323 (1938). — ⁴⁾ Vgl. auch Fr. L. Hahn, Ztschrift. f. anorg. Chem. 99, 201 (1917); vgl. diese Ztschrift. 57, 329 (1918). — ⁵⁾ Journ. Chem. Soc. London 1937, S. 1438.

Cuprorhodanid übergeführt und $\frac{1}{2}$ —1 Stde. mit überschüssiger luftfreier Silbernitrat-Maßlösung gekocht. Im Filtrat wird das überschüssige Silber nach Volhard bestimmt. Bei 0,5 g Kupfersulfat beträgt der maximale Fehler $\pm 0,36\%$. Quecksilber stört nicht, ebenfalls nicht Silber in mäßiger Menge. Diese Methode ist etwas einfacher als diejenige von R. Biazzo und Barbara Tanteri¹⁾, für die vom Verfasser eine Modifikation vorgeschlagen wird (Ersatz des Cuprochlorids als Ausgangsstoff durch das Rhodanid).

Der Verfasser beschreibt ferner eine Tüpfelreaktion auf Silber. Bringt man 1 Tropfen Silberlösung auf einen dünnen Fleck Cuprorhodanid, so kann man durch die entstehende Braunfärbung noch 2,2 γ Silber nachweisen. Blei, Quecksilber und Salpetersäure in mäßiger Konzentration stören nicht.

Konduktometrische Untersuchungen der Reaktion zwischen dem Kupfer II-Ion und Kaliumferrocyanid stellen J. Ibarz und A. Feyto²⁾ bei verschiedenen Konzentrationen an Cupri-Ion und verschiedenen Temperaturen (15, 25, 50°) an. Nach Meinung der Verfasser läßt sich die Kupferbestimmung auf Grund dieser Reaktion nach der Leitfähigkeitsmethode durchführen. Der erste Knick in der Titrationskurve, der einer Ferrocyanid-Ionen-Konzentration von 10% mehr als für Kupferferrocyanid ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) berechnet entspricht, bleibt nämlich innerhalb eines weiten Bereiches der Cupri-Ionen-Konzentration konstant. Die Zusammensetzung des Niederschlages, der bis zu diesem Punkte entsteht, hängt von der Oxydations-Reduktionswirkung zwischen den beteiligten Ionen ab. Die Reaktion nach dem ersten Knickpunkt erklären die Verfasser weniger durch die Bildung eines Doppelsalzes ($\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) als vielmehr durch eine Adsorption von Kaliumferrocyanid, die von der Cupri-Ionen-Konzentration und der Temperatur abhängig ist.

Auf Grund ihrer Untersuchungen halten die Verfasser das Diagramm, das nach Erich Müller, G. Wegelin und E. Kellerhoff³⁾ die Abhängigkeit der Kupferferrocyanidbildung von der Zusammensetzung des Fällungsgemisches wiedergibt, für wenig wahrscheinlich.

Übereinephotometrische Bestimmung des Kupfers in reinen Metallen und Stählen berichten J. Pfanhauser und J. Jacewiczówna⁴⁾. Für Kupfermengen bis 15 mg werden mit einem Polarisationsphotometer („Polaphot“) unter Benutzung der Filter Hg 578, S 57, S 61 und S 66,6/3,5 Eichkurven hergestellt. Die Verfasser verwenden hierbei Elektrolytkupfer. Zur Kupferbestimmung in reinen Metallen (Aluminium, Magnesium, Zink, Zinn), Stahl oder Roheisen löst man die Probe in möglichst wenig Salpetersäure (D 1,20), fügt 5 g Ammoniumchlorid hinzu, mischt und versetzt mit einem Überschuß an Ammoniak (10 ccm

¹⁾ Annali Chim. Appl. 25, 44 (1935); vgl. diese Ztschrft. 106, 62 (1936). — ²⁾ An. Soc. Espan. Fis. Quim. 34, 823 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 1237 (1937). — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 86, 82 (1912); vgl. diese Ztschrft. 62, 211 (1923). — ⁴⁾ Przemysl Chem. 21, 150 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 3491 (1937).

einer 25%igen Lösung). Nach Abscheidung des gegebenenfalls ausgefallenen Eisen- bzw. Aluminiumhydroxyds wird mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt und photometriert.

Eine einfache Methode zum Kupfernachweis in Legierungen empfehlen B. L. Herrington und J. G. Brereton¹⁾. Man tränkt die Rückseite eines feinen Sandpapiers mit einer Lösung von 10 g Ammoniumchlorid in 30 *ccm* Wasser, trocknet das Papier und schneidet es in Streifen. Das Ende eines dieser Streifen wird auf dem zu untersuchenden Metall kräftig gerieben, bis ein dunkler Fleck auf dem Papier sichtbar wird. Das saubere Ende entzündet man nun an einer nicht leuchtenden Flamme. Sobald diese den dunklen Fleck erreicht, tritt bei Gegenwart von Kupfer eine Grün- oder Blaufärbung ein. Bei einiger Übung soll eine Verwechslung mit Thallium, Tellur oder Blei nicht möglich sein.

H. Mesech.

Co'orimetrie, Photometrie. Ein lichtelektrisches Colorimeter beschreibt H. Ellinger²⁾. Das Untersuchungsgefäß befindet sich im telezentrischen Strahlengang. Als Lichtquelle wird eine Quecksilber-Hochdrucklampe mit drei Monochromatfiltern verwendet. (Isolierung der Wellenlängen 578, 546, 436 *mμ*.) Da der Apparat nur mit einer Sperrschicht-Photozelle arbeitet, werden Lösung und Lösungsmittel unmittelbar hintereinander gemessen.

Freie Oxalsäure kann in Bädern für die anodische Oxydation von Leichtmetallen auf colorimetrischem Wege bestimmt werden³⁾. Die zu untersuchende Probe wird mit Natriummetavanadatlösung versetzt und aufgeköcht. Die entstehende Mischfärbung wird nun mit einer Farbreihe verglichen, die man sich vorher durch Verwendung bestimmter Mengen freier Oxalsäure hergestellt hat.

R. Sewig⁴⁾ macht in einem zusammenfassenden Bericht auf Fehlerquellen aufmerksam, die bei photometrischen Messungen mit Photoelementen beachtet werden müssen.

Ein Weg, auf dem man innerhalb einer bestimmten Konzentration und einem Teilchendurchmesser von 2—30 *μ* die Zusammensetzung einer Suspension bestimmen kann, wird von E. Hoffmann⁵⁾ angegeben. Die in einer bestimmten Tiefe der sedimentierenden Suspension hindurchgehende Lichtmenge wird mit einer Photozelle zeitlich verfolgt. Nach einer von M. Matsui und Mitarbeitern⁶⁾ aufgestellten Formel können Konzentration und Teilchengröße der Suspension ermittelt werden.

Neue Methoden der photoelektrischen Bestimmung haben A. del Campo, F. Burriel und L. Garcia Escolar⁷⁾ ausgearbeitet.

¹⁾ Journ. Dairy Science **20**, 197 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1053 (1937). — ²⁾ Deutsch. opt. Wochenschrift **58**, 26 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2401 (1937). — ³⁾ Siemens u. Halske A.-G. (Erfinder H. v. Usler) D. R. P. 651 695 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 135 (1938). — ⁴⁾ Arch. f. techn. Messen **71**, 62 (1937). — ⁵⁾ Kolloid-Ztschrift. **79**, 154 (1937). — ⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan **35**, 569 B (1932); **36**, 691 B (1933). — ⁷⁾ An. Soc. Espan. Fis. Quim. **34**, 829 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1049 (1937).

Durch photoelektrische Bestimmung des Trübungsmaximums ist man in der Lage, den Endpunkt von Fällungsreaktionen zu bestimmen. Durch Verwendung zweier einander gegenüberliegender Photozellen wird ein Vergleich zweier Lösungen ermöglicht. Eine Glasspirale sorgt während der Bestimmung für die Durchmischung. Als Schutzkolloid dient Agar-Agar. Die Methode wurde an der Bestimmung von Schwefelsäure mit Bariumchlorid und dem analogen umgekehrten Verfahren ausprobiert. Das Trübungsmaximum wird erkannt durch das Maximum der Photostromstärke. Der Punkt, an dem der Ampèremeterausschlag konstant wird, gilt als Reaktionsende. Bei weiterem Reagenszusatz bleibt die Stromstärke zunächst konstant und nimmt dann nach einer Weile langsam wieder ab. Gute Resultate fanden die Verfasser bei Verwendung von 50—70 *ccm* einer etwa 0,1 n-Bariumchloridlösung und 20—70 *ccm* einer etwa 0,1 n-Schwefelsäure.

Ein Elektroskopometer für absolute und vergleichende Messungen der Lichtabsorption beschreibt W. G. Exton¹⁾. Zwei Photozellen befinden sich in gleichem Abstand links und rechts von einer Lichtquelle. In dem einen Strahlengang liegt die Küvette mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, in dem anderen eine veränderliche Blende. Eine Neuerung besteht darin, daß auch vor der Blende eine Küvette eingeschaltet werden kann. H. Mesech.

Verschiedene Methoden. A. W. Dumanskij und O. W. Neumann²⁾ berichten über eine Methode zur Bestimmung des kolloidal gebundenen Wassers, die darauf beruht, daß das gebundene Wasser sein Lösungsvermögen verliert. Ein hydrophiles System bindet in der Lösung eines inerten Stoffes (Zucker) einen Teil des Wassers. Das Filtrat besitzt daher eine höhere Konzentration an Zucker. Aus der Konzentrationsänderung, die mit Hilfe eines Interferometers gemessen wird, läßt sich die Menge des kolloidal gebundenen Wassers berechnen.

Zwecks Ausschaltung von Titrationsfehlern bei der Neutralisationsanalyse entwickelt H. Arnfelt³⁾ eine Gleichung, nach der man die bei der Titration zu viel oder zu wenig zugesetzte Säure- bzw. Basenmenge berechnen kann. Mit Hilfe gleichfalls mitgeteilter Diagramme können die Titrierfehler graphisch in einfacher Weise ermittelt werden.

Die flüssigen Amalgame des Zinks, Cadmiums, Bleis und Wismuts können nach R. K. Abrams⁴⁾ als Reduktionsmittel in der Maßanalyse verwendet werden. Der Verfasser erörtert die Theorie ihrer Reduktionswirkung. Nach Beschreibung des Reduktionsapparates führt er einige praktische Beispiele an. 1. Eisen läßt sich durch die genannten Amalgame — von Bleiamalgam abgesehen — leicht redu-

¹⁾ Americ. Inst. Phys. Anniv. Meeting 1936, S. 36; durch Chem. Zentrbl. 108, II, 818 (1937). — ²⁾ Kolloid-Journ. (russ.) 2, 615 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 1528 (1937). — ³⁾ Svensk Kemisk Tidskrift 49, 96 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 1621 (1937). — ⁴⁾ Journ. Proc. Sydney 6, 46 (1935); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 1621 (1937).

zieren. Bestimmt wird es hierauf mit Kaliumdichromat und Diphenylamin als Indikator. 2. Molybdän VI wird zu Molybdän III reduziert durch Zinkamalgalam in Kohlendioxyd-Atmosphäre; desgleichen durch Bleiamalgalam in stark salzsaurer Lösung und Kohlendioxyd-Atmosphäre; Wismutamalgalam reduziert in 1,7—2,6 n-Salzsäure zu Molybdän V, in 5 n-Salzsäure zu Molybdän III. 3. Vanadin V läßt sich durch Zinkamalgalam in schwach saurer Lösung zu Vanadin II, durch Wismutamalgalam in stark saurer Lösung zu Vanadin III und in schwach saurer Lösung nur zu Vanadin IV reduzieren. 4. Wolfram VI wird mit Bleiamalgalam in stark salzsaurer Lösung bei 50° quantitativ in Wolfram III übergeführt. 5. Uran VI läßt sich durch Zinkamalgalam in 2—6 n-Salzsäure und Kohlendioxyd-Atmosphäre zu Uran III reduzieren; Wismut- und Cadmiumamalgalam dagegen reduzieren in 6—10 n-Schwefel- oder Salzsäure nur langsam zu Uran IV. 6. Titan IV kann durch Zink- oder Bleiamalgalam leicht zu Titan III reduziert werden; bei Verwendung von Wismutamalgalam muß die Reduktion bei 60—70° erfolgen. 7. Auch bei der Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodsäure können die Amalgame Verwendung finden. Man reduziert eine Titan IV-Lösung bekannten Gehaltes mit Zinkamalgalam zu Titan III, setzt die Halogenatlösung hinzu, erwärmt auf 60° und titriert das überschüssige Titan III mit Ferriammoniumalaun zurück (Ammoniumrhodanid als Indikator). 8. Phosphor kann indirekt dadurch bestimmt werden, daß man ihn in das bekannte komplexe Phosphor-Molybdän- oder Uranylsalz überführt und das Molybdän bzw. Uran dieser Verbindungen durch Wismut- oder Zinkamalgalam reduziert.

Die Brauchbarkeit von Phthalinen für einen empfindlichen Wasserstoffperoxydnachweis untersucht O. Schales¹⁾ an zwei Beispielen (Phenolphthalin und Fluorescein). Er berichtet ferner über einige Erfahrungen mit Luminol²⁾. An einigen Beispielen zeigt der Verfasser, daß mittels dieser Reagenzien der Wasserstoffperoxydnachweis auch in den Fällen leicht gelingt, in denen die Anreicherung des Wasserstoffperoxyds verhindert wird.

Experimentelles. 5 ccm einer 10^{-8} m-Wasserstoffsuperoxydlösung verursachen nach Zusatz eines Tropfens³⁾ Phenolphthalinlösung (etwa 1 g Reagens auf 200 ccm Wasser) und eines Tropfens 0,01 m-Kupfersulfatlösung (Katalysator) nach 3 Min. deutliche Rosafärbung. Bei der Tüpfelreaktion ist die Empfindlichkeitsgrenze um zwei Zehnerpotenzen kleiner: 0,04 γ, entsprechend einer Wasserstoffperoxydkonzentration von 1:1 Million. Bei Lösungen, deren Eigenfarbe den Farbton des entstehenden Phenolphthaleins verdecken, kann man zum Nachweis eine Absorptionsbande mit der Bandenmitte 554,7 mμ, welche Phenolphthalein in alkalischer Lösung zeigt, auswerten.

5 ccm einer 10^{-7} m-Wasserstoffperoxydlösung erzeugen nach Zugabe von 2 Tropfen Fluoresceinlösung (etwa 10 mg Reagens auf 4 l 2,5%igen

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 447 (1938). — ²⁾ 3-Amino-phthalsäurehydrazid. — ³⁾ 1 Tropfen bedeutet jedesmal 0,04 ccm.

Alkohol) und 2 Tropfen 0,01 m-Kupfersulfatlösung unter der Analysenquarzlampe innerhalb von 2 Min. noch deutliche Fluorescenz. Fluorescein kommt für den Wasserstoffperoxydnachweis praktisch kaum in Frage, da es sich beim Aufbewahren verhältnismäßig rasch reoxydiert.

Nach Versuchen des Verfassers muß das von W. Specht¹⁾ entwickelte Verfahren zur Auffindung älterer Blutspuren, das auf dem Wasserstoffperoxydnachweis mittels Luminol (3-Aminophthalsäurehydrazid) bei Gegenwart von Hämin fußt, zwei Einschränkungen erfahren. 1. Bei Gegenwart von Kupfer-Ionen läßt sich der Nachweis von Häminspuren nicht führen. 2. Nach der Lumineszenzprobe ist die spektroskopische Untersuchung des Hämins und seine Überführung in Hämochromogen nur durchführbar, wenn es sich um reichliche Blutmengen handelt. Blutspuren werden durch das Wasserstoffperoxyd des Reagenses zerstört.

H. Mesech.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

P. Haas.

Quantitative organische Mikroanalyse. Elementaranalyse. Als II. Mitteilung über organische Oxydationsäquivalent-Analyse untersuchen R. J. Williams, E. Rohman und B. E. Christensen²⁾ im Anschluß an die Arbeiten von R. Strebing³⁾ sowie von V. Staněk und T. Nemes⁴⁾ die quantitative Oxydation organischer Verbindungen mit Kaliumjodat in konz. Schwefelsäure unter Verwendung eines Mikro- bzw. eines Ultramikroverfahrens. Sie finden, daß die Methode unter geeigneten Bedingungen auf die meisten Verbindungen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, sowie auf gewisse Stickstoffverbindungen anwendbar ist. Außer den von den erwähnten älteren Verfassern angegebenen unterliegt das Verfahren auch noch den folgenden Einschränkungen: 1. Der Gefahr einer Oxydation von Stickstoff: Wenn Stickstoffverbindungen analysiert werden und die Probemenge bis zu der von R. Strebing angegebenen Konzentration erhöht wird, besteht ein zusätzlicher „Sauerstoffverbrauch“, der in der Anhäufung von freigemachtem Jod begründet ist. 2. Nicotinsäure läßt sich nach der Sauerstoffverbrauchsmethode nicht analysieren. 3. Essigsäure, Acetate, Bernsteinsäure, Phthalate ergeben einen ungenügenden Sauerstoffverbrauch. — Die Oxydationszeit muß je nach der untersuchten Verbindung verschieden lang gewählt werden, aber es dürfte zumeist eine Zeit von 30 Min. angezeigt sein. Das Verfahren wird als rasche Mikromethode für biologisches Material (einige Alkaloide ausgenommen) vorgeschlagen,

¹⁾ Angew. Chem. 50, 155 (1937). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 59, 291 (1937). — ³⁾ Diese Ztschrft. 58, 97 (1919). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. 95, 240, 244 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. 97, 128 (1934).

falls es nur auf mäßig genaue Resultate ankommt. Als Reagenzien werden die reinsten erhältlichen benutzt; Kaliumjodat und Schwefelsäure sind Kahlbaum-Präparate.

Ausführung der Mikromethode: Eine Probe von 3–4 *mg* wird mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 0,2 *ccm* Wasser in ein Probierglas gebracht und mit so viel Kaliumjodat versetzt, daß davon ein Überschuß von mindestens 100% vorhanden ist. Sowohl Probe als auch Jodat kann gegebenenfalls als wäßrige Lösung gewogen und dann eingedampft werden. Probe und Jodat müssen vor Beginn der Erhitzung in der ganzen Reaktionsflüssigkeit gut verteilt werden. Der Verdünnungsgrad der Säure scheint nicht wesentlich zu sein. Die Proben werden in einem Schwefelsäurebad 20–40 Min. auf 185° erhitzt, worauf das Gemisch in einen Erlenmeyerkolben gebracht, mit 60 *ccm* Wasser verdünnt und 5 Min. mit reinem Wasserdampf behandelt wird. Das Dampfeinleitungsrohr wird dann mit 40 *ccm* Wasser abgespült und der erkaltete Kolbeninhalt mit 0,75 *g* Natriumcarbonat versetzt. Man fügt nun 1,5 *g* gepulvertes Kaliumjodid hinzu und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 *n*-Natriumthiosulfatlösung.

Ultramikroverfahren. Die Einwägen liegen zwischen 0,4 und 0,6 *mg*, werden in Form wäßriger Lösungen in Probiergläser eingewogen und mit der gewogenen Jodatmenge versetzt; die Lösung wird über Nacht in einem Vakuumexsiccator eingedunstet. Die Lösungen werden auf einer gewöhnlichen Analysenwaage durch Differenzwägung aus Fläschchen ausgewogen, die mit einem eingeschliffenen Tropfröhrchen verschlossen sind. Man titriert mit 0,025 *n*-Thiosulfatlösung aus einer gewöhnlichen Bürette. Es empfiehlt sich, das Jodat in Form seiner Lösung abzuwägen. So lassen sich etwa 10 Analysen je Tag ausführen; hierzu kommt die Zeit für das Abdunsten über Nacht.

Nach den Beobachtungen von D. F. Hayman und S. Adler¹⁾ liefert die Mikroanalyse des Stickstoffs nach dem üblichen Dumasverfahren von F. Pregl bei gewissen Pyrimidinabkömmlingen immer Werte, die 0,4–2% unter den theoretischen liegen. Dieser Fehler wird durch Zusatz von KupferII-acetat zur Probe vermieden. — Ausführung: 1,5–3 *mg* der fein gepulverten, gewogenen Probe werden in das Mischröhrchen gebracht, mit der ungefähr 5fachen Menge an Kupferacetat vermengt und durch Rotieren des Röhrchens gründlich gemischt. Man gibt bis zu 30 *mm* Höhe feingepulvertes Kupferacetat hinzu, verschließt mit einem dicht passenden Kork, mischt durch Achsen-drehung des Röhrchens unter einem Winkel von 15° zur Waagerechten (ohne zu schütteln!) und füllt das Gemisch in das Verbrennungsrohr ein. Zur ersten Nachspülung nimmt man eine Menge von etwa 6 *mg* Kupferacetat mit der üblichen Menge Kupferoxyd-Pulver, zur zweiten bloß Kupferoxyd-Pulver. Bei der Verbrennung wird eine sehr heiße bewegliche Flamme sehr vorsichtig vorgerückt.

Die Stickstoffbestimmung bei schwer verbrennlichen Substanzen mittels einer Modifikation der Mikromethode

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 197 (1937).

nach Dumas-Pregl von J. R. Spies und Th. H. Harris¹⁾ wurde bisher mit sehr gutem Ergebnis an Purin- und Pyrimidinabkömmlingen erprobt, von denen die meisten (siehe oben) nach dem üblichen Mikro-Dumas-Verfahren viel zu tiefe Werte ergeben. Die Substanz wird in normaler Weise verbrannt. Sobald bei der „Ausspülung“ des Stickstoffs schon beinahe Mikroblasen auftreten, wird die Kohlendioxidzufuhr abgesperrt. Die Stickstoffkohle wird mit Sauerstoff verbrannt; er wird aus Kaliumchlorat entwickelt, das in einem Schiffchen im leeren Rohrranteil steht und nun erhitzt wird, während die Substanzzone auf etwa 600° gehalten wird. Eine Schicht von grobem reduzierten Kupferoxyd in der auswechselbaren Füllung fängt unverbrauchten Sauerstoff ab. Wie D. F. Hayman und S. Adler²⁾ finden auch Spies und Harris, daß vereinzelte Pyrimidinkörper auch nach der Original-Preglmethode richtige Werte ergeben. Mit der neuen Modifikation werden über 99% des vorhandenen Stickstoffs erfaßt. Vom abgelesenen Stickstoffvolumen werden in üblicher Weise 2% abgezogen. — Reagenzien: 1. Kaliumchlorat p. a. 2. Kupferoxyd: a) grobes, das durch ein Sieb mit 20 Maschen/engl. Zoll³⁾ hindurchgeht und von einem 40-Maschensieb zurückgehalten wird, b) mittelfines, das ein 40-Maschensieb passiert und von einem 100-Maschensieb zurückgehalten wird, c) feines, das durch ein 100-Maschensieb hindurchgeht. 3. Reduziertes Kupferoxyd (2a). 4. Das Kohlendioxid wird aus Natriumbicarbonat in einem Gasentwickler ähnlich dem von E. J. Poth⁴⁾ erzeugt. 5. Die Kalilauge wird durch Auflösung von 85%igem Kaliumhydroxyd in Stangen in destilliertem Wasser von gleichem Gewicht hergestellt.

Füllung des Verbrennungsrohres (s. Abb. 38). Die dauernde Füllung des 500 mm langen Supremax- oder Pyrexrohres ist dieselbe wie beim Mikro-Dumas-Rohr von F. Pregl. Die auswechselbare Füllung besteht aus folgenden Teilen: A) 10 bis 15 mm reduziertes Kupferoxyd. Der während der Analyse oxydierte Teil dieser Schicht wird nach jeder Bestimmung durch frisch reduziertes Kupferoxyd ersetzt. B) 100–110 mm (2a). C) 5 mm (2b). D) Das 30 mm lange Porzellanschiffchen, das ein Gemisch der Probe mit (2c) enthält, wird mit einem ausgeglühten Platindraht bis an Schicht (C) herangeschoben. Die Gesamtlänge der

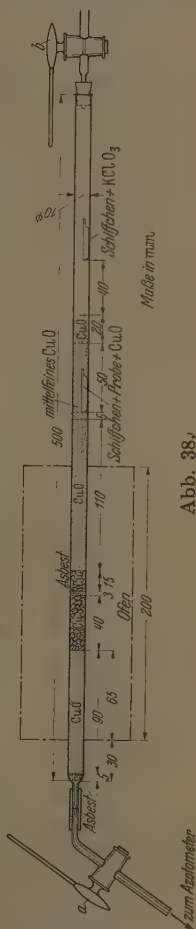


Abb. 38.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 304 (1937). — ²⁾ Siehe voriges Referat. — ³⁾ 25,3995 mm. — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. 85, 452 (1931).

(2b)-Schicht, in die das Schiffchen eingebettet wird, beträgt 55 mm¹⁾. E) 20 mm (2a). — Das 30 mm lange Porzellanschiffchen im leeren Anteil enthält 100–125 mg (1). Die bleibende Füllung wird mit einem elektrischen Ofen erhitzt. — Wägung und Vorbereitung der Probe. Die Probe wird in dünner Schicht über die ganze Länge des Schiffchens ausgebreitet und auf der Mikrowaage gewogen. Das Schiffchen wird nun mit (2c) halb gefüllt; Probe und (2c) werden vorsichtig und gründlich mittels eines kurzen, an einem Ende spatelförmigen Platindrahtes vermischt; der Draht wird auf das Oxyd gelegt und das Schiffchen mit (2c) angefüllt. — Eigentliche Bestimmung: Die gesamte Apparatur ist im Original auf einem Lichtbild ersichtlich. Nach Einführen des Schiffchens mit der Probe wird das Rohr geneigt und das Schiffchen vorsichtig und dicht mit (2b) umgeben, wobei die Füllung des Schiffchens über dessen ganze Länge verteilt bleiben soll. Das wie oben gefüllte Rohr wird evakuiert, die anfängliche Ausspülung mit Kohlendioxyd und die Verbrennung werden wie üblich ausgeführt. Der Gasstrom wird mit Hahn b geregelt. Das Austrittsrohr von b ist fein capillar. Hahn a dient bloß zur Aufrechterhaltung des Vakuums im Rohr, während dieses an das Azotometer angeschlossen wird. — Sobald die Stickstoff-Ausspülung fast beendet ist, wird b geschlossen und ein angezündeter Flachbrenner allmählich an den Rand der Füllung gestellt. Dann wird der gewöhnliche bewegliche Brenner allmählich zwischen Chloratschiffchen und Stopfen aufgestellt. a ist unterdessen offen. Das Chlorat wird mit kleiner Flamme zersetzt, wobei man den Brenner jedesmal um wenige Millimeter vorrückt. Das Tempo soll 2 Blasen/Sek. nicht überschreiten. Dieses Stadium dauert zumeist 15–25 Min. Die beendete Zersetzung des Chlorats wird durch Zurücksteigen des Quecksilbers im Azotometer angezeigt. Dann wird das Rohr bis zum Auftreten von Mikrobblasen ausgespült. Die Erhitzung mit dem Flachbrenner wird fortgesetzt, solange der Sauerstoff im Rohr bleibt. Der elektrische Ofen hat bis knapp vor Abnehmen des Azotometers an seiner Stelle zu bleiben. — Gebrauchtes Kupferoxyd wird vor dem Sieben und Glühen mit destilliertem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die während der Zersetzung des Chlorats entwickelte Stickstoffmenge liegt etwa zwischen 0,01 und 0,05 ccm.

Die Anordnung der modifizierten Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas mit sofort verfügbarem luftfreien Kohlendioxyd von F. Breuer²⁾ erinnert einigermaßen an die von F. Govaert³⁾ angegebene. Als gasentwickelnde Substanz wird Natriumbicarbonat anstatt Magnesit verwendet. Zwischen Gasentwickler und Verbrennungsrohr werden ein Gasometer und der Feinregulierhahn eingeschaltet; dieser sitzt also nicht am Azotometer. — Apparatur (Abb. 39, S. 149) und Ausführung: Ein mit Natriumbicarbonat p. a. gefülltes Probierglas A aus Pyrex-Bombenrohrglas (10–15 cm lang) wird mit einem Gummistopfen an den Gasometer B von 250–300 ccm Fassungsraum und mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit angeschlossen. Durch den Zweiweghahn

¹⁾ In der Zeichnung: 50 mm. — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 354 (1937). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 100, 426 (1935).

C kann die Luft aus A entfernt werden. Hahn D ist der Feinregulierhahn der Gesamtapparatur. Eine Natriumbicarbonatfüllung genügt für 7–8 Bestimmungen. — Durch gelindes, 2–3 Min. langes Erhitzen des mit Drahtnetz umhüllten Anteils von A wird die Luft durch C ausgetrieben. Dann wird B mit Kohlendioxyd gefüllt. Das bei der Freimachung des Kohlendioxyds gebildete Wasser stört die Bestimmung nicht. Es wird bei der Neufüllung von A durch C entleert. Wenn die Apparatur zum erstenmal zusammengestellt wird oder nachdem sie lange Zeit außer Gebrauch war, ist B 2–3mal mit Kohlendioxyd durchzuspülen. Luftspuren lassen sich beseitigen, indem man durch C evakuiert. — Die eigentliche Verbrennung und das Auffangen des Stickstoffs werden nach der Originalvorschrift von F. Pregl ausgeführt. Das Quecksilber im Azotometer reicht nur einige Millimeter über das Einleitungsrohr hinaus. Zu Beginn des „Ausspülens“ soll die Flamme des beweglichen Brenners

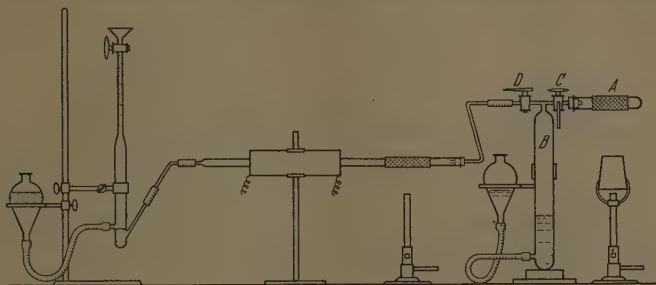


Abb. 39.

den leeren Teil des Rohres etwa 1 cm von der Füllung entfernt bestreichen. — Die Resultate liegen innerhalb 0,1% (absolut) des theoretischen Wertes. Außer Gebrauch bleibt der Gasometer bei geschlossenen Hähnen C und D mit Quecksilber gefüllt.

Die Methode zur Titration des Ammoniak bei der Mikro-Kjeldahl-Bestimmung von C. Brecher¹⁾ besteht im wesentlichen darin, daß 1–2%ige Borsäurelösung als Absorptionsflüssigkeit verwendet wird²⁾. Das entstandene Ammoniumborat wird direkt mit 0,01 n-Säure titriert. Man kann demnach mit dieser 0,01 n-Säure, als einziger und beständiger Titrierlösung, das Auslangen finden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die Titration unmittelbar nach der Destillation vorgenommen werden kann. Als Indikator dient entweder Methylrot oder besser ein Methylenblau-Methylrot-Mischindikator nach I. M. Koltzoff³⁾. — Reagenzien: 1. Kohlensäurefreies Wasser, für dessen Herstellung zwei verschiedene Vorschriften gegeben werden. Es darf nicht durch Blasen mit dem Mund, sondern nur durch Ausgießen aus der Spritzflasche entnommen werden, zu welchem Zweck das Ausguß-

¹⁾ Wien. Klin. Wochenschrft. 49, 1228 (1936). — ²⁾ Siehe I. M. Koltzoff, Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 177 (1931). — ³⁾ Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 64 (1931).

stück capillar verengt wird. 2. Borsäurelösung: Etwa 10 g Borsäure (reinst) werden in 500 ccm Wasser gelöst. Man erhält die Lösung 2—3 Min. im Sieden und läßt sie unter Ausschluß von Kohlendioxyd erkalten. 3. 0,01 n-Salz- oder Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit (1) aus 0,1 n-Säure hergestellt. 4a. 0,1%ige Lösung von Methylrot in 95%igem Alkohol. 4b. Mischindikator nach I. M. Kolthoff (s. o.).

Blindversuch: Bei Verwendung von (4b) werden 5 ccm (2) mit 2—4 Tropfen (4b) versetzt. Die Lösung muß weinrot gefärbt sein. Man destilliert hierauf 5—10 Min. in das an den Parnas-Wagner-Apparat angeschlossene Kölbchen. Bei der erreichten Verdünnung (etwa 30 ccm) erscheint die Vorlageflüssigkeit grau. Auf Zusatz von 1 Tropfen 0,01 n-Säure muß die Farbe in kräftiges Weinrot umschlagen. — Als Vergleichslösung dient eine Verdünnung von 5 ccm (2) mit 25 ccm (1), die mit der gleichen Indikatormenge wie bei der Bestimmung versetzt wird.

Ausführung: 5 ccm (2) werden mit der Mensur in ein 50 ccm-Erlenmeyerkölbchen eingemessen, mit 2—4 Tropfen (4b) versetzt und dem Destillierapparat vorgelegt. Das Auftreten von Ammoniak in der Vorlage gibt sich durch einen Umschlag von Weinrot in „Nickelgrün“ zu erkennen. Man destilliert von diesem Augenblick an 5 Min., senkt das Kölbchen etwas und destilliert noch 1 Min. Hierauf spült man das Kühlerrohr mit (1) ab und titriert mit (3) auf die Farbe der Vergleichslösung (grau ohne grünen Stich). Weitere 0,02—0,03 ccm (3) müssen einen Umschlag in Weinrot hervorrufen. Bei einiger Übung ist die Vergleichslösung überflüssig. Bei Verwendung von (4a) als Indikator legt man am besten 2,5 ccm (2) + 2,5 ccm (1) vor. Beim Eintritt des Ammoniaks schlägt die Färbung von Rot in Gelb um. Zum Blindversuch werden 2,5 ccm (2) mit 2,5 ccm (1) verdünnt und mit 2—3 Tropfen (4a) versetzt, wobei die Lösung rot gefärbt sein muß. Man destilliert wie oben. Bei einem Volumen von rund 30 ccm muß die Lösung orange erscheinen und 1 Tropfen (3) muß wieder die Rotfärbung erzeugen. Bei der Bestimmung selbst titriert man auf eine Rotfärbung, die man durch Herstellung zweier Vergleichslösungen festlegen kann. Man bereitet in zwei ebensolchen Kölbchen, wie sie für die eigentliche Bestimmung dienen, je eine Mischung von 2,5 ccm (2), 27 ccm (1) und der gleichen Menge (4a) wie bei der Bestimmung. In das eine der Vergleichskölbchen gibt man überdies 1 Tropfen (3). Man titriert nun auf einen Farbton, der zwischen den Färbungen der beiden Vergleichslösungen liegt. Erhält man bei einer Bestimmung ein stark abweichendes Endvolumen, so sind die Vergleichslösungen auf dasselbe Volumen zu bringen. Auch diese Vergleichslösungen sind bei einiger Übung entbehrlich.

Die vereinfachte Mikro-Kjeldahlapparatur (Abb. 40, S. 151) von J. E. Scott und E. S. West¹⁾ besteht aus einem gleichzeitig als Aufschluß- und Destillationsgefäß dienenden 100 ccm-Kjeldahlkolben, der durch einen Schliff mit einem Destillieraufsatz verbunden ist. Dieser besteht

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 50 (1937).

aus einer Destillierfalle nach E. S. West¹⁾ und einem Kühler nach demselben Verfasser²⁾. Die Falle besteht im wesentlichen aus einem eingeschmolzenen Röhrchen von rund 6 mm $\varnothing$ mit offenem Ende, über das ein Probiergläschen mit gezacktem Rand und einem Loch nahe seinem offenen Unterende gestülpt ist. Das 6 mm-Röhrchen enthält ein Wasser-rückflußloch von etwa 2 mm $\varnothing$ am unteren Ende. Das umgekehrte Probierglas wird oben durch zwei Pyrexhohlkugeln fixiert, die gleichzeitig als Rückflußvorrichtungen dienen.

Ausführung: Die Probe wird im Kölbchen nach dem Verfahren von R. A. Harte³⁾ aufgeschlossen. Nach dem Erkalten setzt man 25 ccm Wasser zu und bringt das Lauge-rohr in das Kölbchen. Dann werden 15 ccm 65%ige Natronlauge vorsichtig durch das Lauge-rohr eingefüllt. Der mit Wasser befeuchtete Schliff des Destillieraufsatzes wird eingesetzt, wobei das Kühlerrohr eben unter den Spiegel der vorgelegten Säure (10 ccm 0,0143 n-Salzsäure + 10 ccm Wasser) eintauchen soll. Dann wird der Destillierkolben in ein Gefäß mit kaltem Wasser eingesenkt und vorsichtig geschüttelt. Der Kühlwasserstrom wird langsam in Gang gesetzt und das Kölbchen mit einem Mikrobrenner erwärmt. Das Laugerohr und etwa noch ein U-Röhrchen dienen zur Vermeidung des Siedeverzuges. Man destilliert aus dem Destillierkölbchen ungefähr das halbe Flüssigkeitsvolumen ab, wobei das Vorlageröhrchen zeitweise zu senken ist. Gegen Ende der Destillation soll das Kühlrohr-ende eben über dem Spiegel der Vorlagesäure enden. Man titriert mit 0,0143 n-Natronlauge unter Zusatz von 4 Tropfen Indikator nach Sh. Tashiro⁴⁾ (Gemisch von 2 ccm 1%iger wäßriger Methylenblaulösung mit 100 ccm einer 0,04%igen Lösung von Methylrot in 50%igem Alkohol), am besten unter Verwendung des mechanischen Rührers und der Bürette, die beide von E. S. West⁵⁾ angegeben worden sind.

Eine verbesserte Halbmikro- und Mikro-Cariusbestimmung beschreiben R. H. Kimball, H. H. Wittenburg und D. E. Mc Fadyen⁶⁾. Die Substanz wird in eine kleine Kapsel aus reiner, dünner Silberfolie eingewogen. Die zugewinkelte Kapsel samt darin enthaltener Probe löst sich in der Salpetersäure erst beim Erwärmen auf und liefert

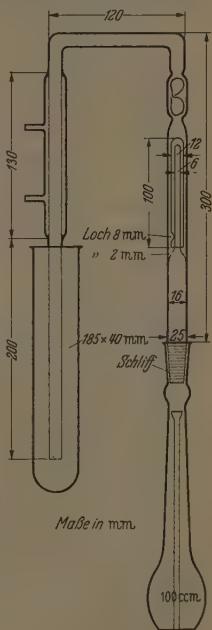


Abb. 40.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 95, 441 (1933). — ²⁾ E. S. West, vgl. diese Ztschrft. 83, 450 (1931). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 432 (1935); vgl. diese Ztschrft. 113, 370 (1938). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. 101, 237 (1935). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 62 (1936). — ⁶⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 48 (1937).

so das erforderliche Silbernitrat. Das Bombenrohr wird, ähnlich wie J. Unterzaucher¹⁾ es angegeben hat, splitterfrei geöffnet. Das entstandene Silberhalogenid wird direkt aus dem Bombenrohr in das Mikrofilterröhrchen übergesaugt.

Halbmikroverfahren. Man stellt eine etwa 90 mg schwere Kapsel aus Silberfolie ähnlich wie ein Stanniolhütchen für die Mikro-Methoxylbestimmung her, wägt sie auf einer guten Analysenwaage auf 0,05 mg genau, füllt 25–30 mg Probe ein, rollt die verschlossene Kapsel dicht zusammen und wägt sie wieder. Das Bombenrohr wird durch einseitiges Zuschmelzen und Abrunden eines gewöhnlichen, nicht zu dünnwandigen Pyrexrohres von 30 cm Länge und 15 mm Außendurchmesser hergestellt. Dann füllt man 2 cm halogenfreie Salpetersäure (D 1,42) durch einen langstieligen Trichter ein, wirft die Kapsel mit der Probe ein und schmelzt das Rohr in der Sauerstoff-Flamme zu. Die Zersetzung kann in jedem beliebigen Bombenofen erfolgen, wobei der Boden des Rohres stark genug abwärts geneigt sein soll. Das Rohr wird in ein Blatt Papier eingewickelt und mit einer Drahtschlinge versehen. Die Temperatur steigt während 3 Stdn. allmählich auf 250° und wird ungefähr ebenso lang auf dieser Höhe erhalten. Man läßt das Rohr im Ofen allmählich erkalten, zieht dann das Rohrende mittels der Schlinge ein wenig aus der Eisenhülse und erhitzt die Spitze in einer Bunsenflamme, bis eine Öffnung ausgeblasen wird. Das Rohr wird nun ganz aus der Hülse gezogen und die Öffnung in der Flamme ablaufen gelassen. Nach dem Erkalten spritzt man etwa vorhandene Halogenidteilchen von der Rohrwand hinunter. Ein Stück Glasrohr von ungefähr dem gleichen Durchmesser wie das Bombenrohr wird rund um den Ansatz des Schmelzkegels angeschmolzen, was im Original skizziert ist. Nun wird das Bombenrohr unter dem Kegelansatz zu einer dünnwandigen Auftreibung aufgeblasen und der Kegel an dieser Stelle rundum abgetrennt. Das Bombenrohr bleibt mit gebördelter Mündung zurück. Man füllt das Rohr bis zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser und mischt vorsichtig. Das Rohr wird auf 1 Stde. in ein Becherglas mit heißem Wasser gestellt. Nach dem Erkalten wird das Halogensilber aus dem Bombenrohr nach F. Pregl²⁾ direkt in ein Mikrofilterröhrchen übergesaugt. Das Halogenid wird schließlich 4mal mit destilliertem Wasser gewaschen, wobei das Filterröhrchen jedesmal halb voll wird. Das Filterrohr mit nur 4 cm langem Schaft wird nun mit einem feuchten Tuch abgewischt, in einen Drahthalter gesteckt, in eine beiderseits offene Glas-hülse geschoben, im Trockenschrank bei 125° getrocknet und $\frac{1}{2}$ Stde. im Wägezimmer erkalten gelassen. Nach Entfernung aus der Hülse wird es samt Halter auf 0,05 mg genau gewogen. Bewahrt man das Rohr in der verstöpselten Hülse auf, so kann das letzte Gewicht als Anfangsgewicht bei der nächsten Bestimmung gelten. Das Bombenrohr kann für zwei weitere Bestimmungen verwendet werden.

Mikroverfahren. Einwägen von 6–10 mg werden in einer etwas kleineren Silberkapsel auf der Mikrowaage abgewogen. Die Kapsel mit

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 110, 291 (1937). — ²⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 144 (1930).

Substanz bleibt nach dem Zusammenballen bis zur Auswägung 10 Min. auf der Waagschale. Die Bombenrohre werden aus 10 mm-Rohr hergestellt und die Salpetersäuremenge wird auf 1 ccm herabgesetzt. Die Arbeitsweise bis zum Sammeln des Niederschlages auf dem Filterröhrchen ist dieselbe wie oben. Der weitere Vorgang unterscheidet sich vom Halbmikroverfahren nur darin, daß man vor der 1. Wägung des Tages die Glas-hülse samt Filterrohr, mit Korkstopfen verschlossen, erkalten läßt, das Filterrohr wieder feucht abwischt und vor der Wägung $\frac{1}{2}$ Stde. liegen läßt. Man kann ebensogut auch mit dem Pregl-Trockenblock arbeiten. Die Genauigkeit ist ungefähr dieselbe wie beim Halbmikroverfahren, der Zeitaufwand jedoch etwas größer.

P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Die Untersuchung von Lebensmitteln auf Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Arsen. J. N. Ssergejew¹⁾ nimmt zur Frage der Vereinheitlichung der Methoden zur Bestimmung von Blei in Nahrungsmitteln Stellung. Geeignet ist nach Ansicht des Verfassers die colorimetrische Methode in folgender Ausführung: 40 g wasserhaltige oder 25 g trockene Substanz werden mit Salpeter- und Schwefelsäure verbrannt. Die klare Lösung wird eingedampft und zur Entfernung der Salpetersäure mit 2 Raumteilen Alkohol-Wasser (1:1) oder, wenn noch andere Metalle bestimmt werden sollen, mit 3 Raumteilen Wasser versetzt. Am nächsten Tag wird filtriert, mit wenig verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Der Bleisulfatniederschlag wird auf dem Filter mit siedender 30%iger Natriumacetatlösung gelöst. Nach dem Auffüllen auf 50 oder 100 ccm werden 25 ccm im Colorimeterglas mit 25 ccm 1%iger Natronlauge und 5 ccm 1%iger Gelatinelösung versetzt. Nach dem Mischen fügt man 1 ccm Natriumsulfidlösung zu und colorimetriert gegen eine Vergleichslösung.

Bestimmungsmethoden für kleine Mengen Zink in Nahrungsmitteln gibt I. D. Simonowitsch²⁾ an. Empfohlen wird folgende Arbeitsvorschrift: Man verbrennt zunächst nach Kjeldahl und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Dann wird der Niederschlag abfiltriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und in 3%iger Schwefelsäure gelöst. Nach Zusatz von 2—3 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, von einem Ammoniaküberschuß und von 0,5 g Ammoniumsulfat wird erwärmt und filtriert. Das Filtrat wird auf 10 ccm eingedampft, mit 10 ccm 20%iger Schwefelsäure und bei 80° mit 2 Tropfen einer 1%igen Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure versetzt. Man titriert sofort mit $\frac{1}{200}$ m-Kaliumferrocyanidlösung (2,1107 g Ferro- und 0,15 g Ferricyankalium in

¹⁾ Problems Nutrit. (russ.) 6, 103 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 885 (1937). — ²⁾ Problems Nutrit. (russ.) 6, 113 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 885 (1937).

1 l Wasser) bis zum Umschlag von Violett nach Gelbgrün. Enthält die Lösung weniger als 1 mg Zink, so setzt man 1–2 mg Zink zu.

Zur Bestimmung von Kupfer in Tomatenpüree werden nach G. Horner¹⁾ 20–30 g Substanz verascht; die Kohle wird mit 15 ccm 25%iger Schwefelsäure behandelt, 2mal mit 10 ccm Wasser ausgezogen und der Rückstand zu Ende verascht. Dann wird wieder ausgezogen. Die Filtrate (etwa 60 ccm) werden mit 10%iger Natronlauge gegen Methylorange neutralisiert und jetzt mit 4 ccm 10%iger Essigsäure angesäuert. Nunmehr setzt man 2 ccm 10%ige Ammoniumrhodanidlösung, 2 ccm gesättigte Natriumpyrophosphatlösung, 2 ccm einer 20 Vol.-% Pyridin enthaltenden Lösung zu, mischt tüchtig und schüttelt schließlich mit 5 ccm Chloroform aus. Man läßt die grüne Chloroformschicht ab und wiederholt die Ausschüttelung mit 3 bzw. 2 ccm Chloroform, bis der Auszug nicht mehr gefärbt ist. Dann füllt man auf 10 bzw. 20 ccm auf und colorimetriert gegen eine Vergleichslösung.

Zur Methodik der Bestimmung des Kupfers in Nahrungsmitteln nimmt I. L. Usdina²⁾ Stellung. Die Verfasserin hat die Methoden von R. Biazzo³⁾ und von F. Feigl (Tüpfelmethode mit Rubeanwasserstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$) nachgeprüft. Die Genauigkeit ist bei beiden Methoden die gleiche, nur ist erstere Methode schärfer. Zur Vorbereitung kann die Substanz trocken verascht oder mit Salpetersäure-Schwefelsäure mineralisiert werden. In jedem Fall ist jedoch das Kupfer zunächst als Sulfid abzuscheiden, da sonst zu niedrige Werte gefunden werden.

Die elektrochemische Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink in Lebensmitteln behandelt eine Arbeit von M. P. Bolotow⁴⁾. Die Substanz wird in der Weise vorbereitet, daß man bei Flüssigkeiten 200–250 ccm mit 5 ccm Schwefelsäure ansäuert und nach Zusatz von 5 g Kaliumsulfat einige Minuten kocht. Dann wird im 300 ccm-Becherglas elektrolysiert. Bei eiweiß- und stärkehaltigen Stoffen verwendet man 20–30 g berechnet auf Trockensubstanz. Man zerreibt mit Wasser, spült in ein Kölbchen über und bringt auf 90–100 ccm; dann gibt man 4 ccm 25%ige Schwefelsäure zu, kocht 30 Min., verdünnt auf 150–160 ccm, kocht wieder auf, setzt 35 ccm Ammoniak sowie 2–3 g Kaliumsulfat und 0,5–1,0 g Citronensäure zu und elektrolysiert in der Wärme bei einem Strom von 4–5 Volt. Die Elektrolyse erfolgt bei 90–100° innerhalb 4–6 Stdn. bei 0,4–0,6 Amp. Die Schaumbildung unterbindet man durch Alkoholzusatz. Aus Gelatine und Mehl kann Zink nur bei Abwesenheit von Kupfer ausgeschieden werden. Auch Zucker stört. Eisen, Zinn, Magnesium usw. in normalen Lebensmitteln behindern die Elektrolyse nicht. Den Niederschlag auf der Kathode (Platindrahtspirale), der aus Blei und Kupfer, in einigen Fällen auch aus Zink besteht, löst man mit Salpetersäure ab, verdampft die Lösung, glüht schwach, löst den Rückstand wieder in 0,5 ccm konz.

¹⁾ Annual Rep. Fruit Vegetable Preservat. Res. Stat. (1934/35), S. 51; durch Chem. Zentrbl. 108, II, 3096 (1937). — ²⁾ Problems Nutrit. (russ.) 6, 60 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 764 (1938). — ³⁾ Vgl. diese Zeitschrift. 71, 474 (1927). — ⁴⁾ Problems Nutrit. (russ.) 5, 161 (1936); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 764 (1938).

Salpetersäure, setzt 50–60 *ccm* Wasser zu und elektrolysiert in der Kälte 15–20 Std. mit 15–20 Milliampère nach vorherigem Zusatz von 5 Tropfen Alkohol. Nach der Elektrolyse nimmt man die Anode, auf der jetzt das Blei als Bleisuperoxyd niedergeschlagen ist, heraus, entfernt den Inhalt der Kathode (Platinschale), auf der jetzt das Kupfer allein niedergeschlagen wird, und bringt Kathode und Anode zur Wägung. Sehr kleine Mengen Blei und Kupfer bestimmt man am besten colorimetrisch. Zum Lösen des Bleisuperoxydes verwendet man 1 *ccm* Salpetersäure und 1–2 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung. Nach Entfernung von Blei und Kupfer wird das Zink in der abgegossenen Flüssigkeit nach starker Alkalisierung in bekannter Weise bestimmt. Anstelle der Platinkathode können auch Koksstäbe von 15–20 *cm* Länge und 8–10 *mm* Breite verwendet werden. Die Ausbeute an ausgeschiedenem Kupfer beträgt 90–100%, die an Blei 60–100%.

Mit der stufenphotometrischen Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mittels Dithizons in Wässern und Lebensmitteln haben sich R. Strohecker, H. Riffart und J. Haberstock¹⁾ befaßt. Die für alle drei Metalle notwendige Dithizonreagens-Lösung wird wie folgt hergestellt: 20 *g* käufliches Dithizon werden in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Zur Entfernung der störenden Oxydationsprodukte schüttelt man diese Lösung mit verdünnter Ammoniaklösung (1 *ccm* konz. Ammoniak, mit doppelt destilliertem Wasser auf 200 *ccm* verdünnt) aus, wobei das Dithizon in die Ammoniaklösung übergeht, während die störenden Stoffe in der Tetrachlorkohlenstofflösung verbleiben. Man läßt diese im Scheidetrichter ab, gibt erneut reinen Tetrachlorkohlenstoff (100 *ccm*) zu und säuert nunmehr, wenn sich der Tetrachlorkohlenstoff nicht mehr gelb färbt, mit verdünnter Salzsäure an, so daß beim Schütteln das Dithizon wiederum in den Tetrachlorkohlenstoff übergeht. Der Salzsäureüberschuß wird aus dieser Lösung durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Nach dem Filtrieren ist die Lösung, die man zweckmäßig vor Gebrauch neu herstellt, gebrauchsfertig. Für jedes der drei genannten Metalle haben die Verfasser an Hand von Eichkurven bzw. Eichtabellen einen Arbeitsgang ausgearbeitet. Wiedergegeben sei eine Arbeitsvorschrift, bei der die drei Metalle in einem Arbeitsgang bestimmt werden können: 100 *ccm* Wasser oder Limonade werden mit 0,5%iger Ammoniaklösung gegen Lackmuspapier neutralisiert, mit 2 *ccm* 10%iger Schwefelsäure angesäuert und mit Dithizonlösung so lange im Scheidetrichter ausgeschüttelt, bis alles Kupfer entfernt ist, d. h. so lange, bis das zugesetzte Reagens nach dem Schütteln rein grün bleibt. Darauf wird die wäßrige Lösung filtriert und nach Zugabe von 0,5 *g* Citronensäure mit 0,5%igem Ammoniak neutralisiert. Hierauf gibt man 1 *ccm* 10%ige Natronlauge sowie 1,5 *ccm* 5%ige Kaliumcyanidlösung zu und schüttelt danach mit Dithizonlösung, und zwar in Anteilen von je 5 *ccm* aus, bis der sich abscheidende Tetrachlorkohlenstoff nicht mehr die Rosafärbung des Bleies zeigt, sondern weiß bzw. grünlich gefärbt ist. Nach der dritten Ausschüttelung werden noch 0,5 *ccm* 5%ige Kalium-

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 74, 155 (1937); R. Strohecker und H. Riffart, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 75, 43 (1938).

cyanidlösung zugesetzt. Die abgeschiedene bleihaltige Tetrachlorkohlenstofflösung wird mit je 10 ccm Ammoniaklösung (0,5%ig) so lange gewaschen, bis die wäßrige Lösung nicht mehr gelb ist. Nunmehr füllt man die Tetrachlorkohlenstofflösung auf 30 ccm mit dem Lösungsmittel auf und schüttelt mit 5 ccm 12,5%iger Salzsäure durch, wobei die rote Bleiverbindung des Dithizons zersetzt wird. Das Blei geht in die salzsaure Lösung, im Tetrachlorkohlenstoff verbleibt die dem Blei entsprechende Dithizonmenge mit grüner Farbe gelöst zurück. Man mißt die grüne Lösung im Stufenphotometer bei Filter S 61. Zur Berechnung des Bleigehaltes geben die Verfasser folgendes Beispiel: Ablesung am Stufenphotometer 50% bei Küvette 2 cm. Der Extinktionskoeffizient K (auf Schichtdicke 1 cm bezogen) ist gleich $\frac{1}{2} (1 - \log 50) = 0,151$; aus der Eichkurve (Abb. 41) kann man dann den Bleigehalt ablesen.

Die Berechnung des Kupfergehalts geschieht in entsprechender Weise. Man reinigt die bei der Kupferausschüttelung erhaltene rote

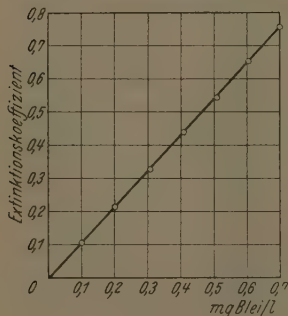


Abb. 41.

Dithizonlösung wie bei der Bleibestimmung mit Ammoniak, füllt die Lösung auf 30 ccm auf, säuert mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt durch und mißt die abgetrennte gefärbte Lösung im Stufenphotometer gegen reinen Tetrachlorkohlenstoff bei Filter S 53. Die Berechnung des Kupfergehalts ist die gleiche wie bei der Bleibestimmung, nur daß die in Abb. 42 (S. 157) dargestellte Eichkurve verwendet wird. Die von Kupfer und Blei befreite wäßrige Lösung, die das Zink als Cyanidkomplex enthält, wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf $\frac{1}{10}$ des Volumens eingedampft. Die so von Blausäure befreite

Lösung wird mittels 0,5%iger Ammoniaklösung gegen Lackmuspapier neutralisiert, mit 2 ccm 2%iger Salzsäure angesäuert und mit 5%iger Natriumacetatlösung bis zum Umschlag von blauem Kongopapier auf deutlich Rot gepuffert. Man schüttelt dann in Anteilen von je 5 ccm Dithizonlösung so lange aus, bis keine Verfärbung der grünen Reagenslösung mehr eintritt. Die sämtlichen Dithizonauszüge, die das Zink enthalten, werden gesammelt und auf 60 ccm aufgefüllt. Man reinigt die Lösung wiederum mit Ammoniaklösung (1:1000), bis diese nicht mehr gefärbt wird. Die abgetrennte klare Lösung wird dann im Stufenphotometer bei Filter S 47 gemessen. Man rechnet wie oben den Extinktionskoeffizienten aus und ermittelt mit Hilfe der in Abb. 43 (S. 157) wiedergegebenen Eichkurve den Zinkgehalt.

Eine neue Methode zur colorimetrischen Kupferbestimmung in Nahrungsmitteln beschreiben R. I. Lirzman und L. M. Kuhlberg¹⁾. Die Methode beruht auf der Bildung von Toluidinblau

¹⁾ Problems Nutrit. (russ.) 5, 45 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2090 (1937).

durch Einwirkung von Kupfersalzen auf o-Toluidin in Gegenwart von Alkalirhodanid.

Folgende Reagenzien werden benötigt: 1%ige alkoholische o-Toluidinlösung; 30%ige Ammonium- oder Kaliumrhodanidlösung; 0,5%ige Gelatinelösung; Acetatpuffer der p_H -Stufe 4 (164 ccm 0,2 m-Essigsäure + 36 ccm m-Natriumacetat-Lösung); Kupferlösung (0,3928 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}/\text{l}$); kupferfreie konz. Salzsäure; 0,1 n-Natronlauge; trockenes Natriumfluorid oder Kaliumfluorid; 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung. Qualitativer Kupfernachweis: Man befeuchtet 0,01 g Substanz mit 1 Tropfen Natronlauge und versacht in der Platin-Öse über der Spiritusflamme. Im Mikrotiegel wird dann die Asche mit 1 Tropfen Salzsäure

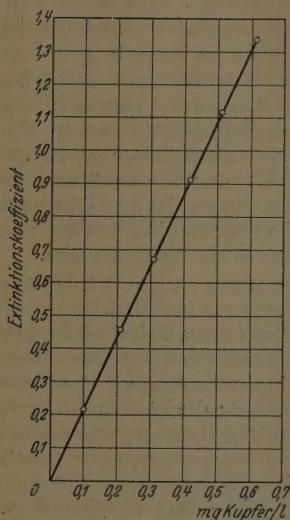


Abb. 42.

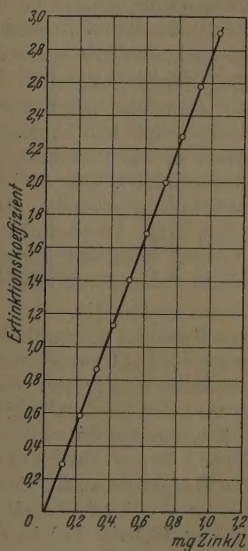


Abb. 43.

versetzt, die Säure verdampft und zu dem Rückstand nach Lösung in 1 Tropfen Pufferlösung ein Körnchen Fluorid gegeben. Auf ein aschefreies Filter gibt man dann 1 Tropfen Toluidin, ferner je 1 Tropfen der soeben erhaltenen Lösung und der Rhodanidlösung. Ein blauer Fleck zeigt Kupfer an. — Quantitative Kupferbestimmung: Die Asche wird mit einigen Tropfen Salzsäure angefeuchtet. Nach dem Verdampfen der Salzsäure gibt man zum Rückstand einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und dampft wieder ein. Den Rückstand löst man in 2–3 ccm Pufferlösung auf dem Wasserbad, zur Bindung des Eisens wird etwas Natriumfluorid zugegeben. Man filtriert und wäscht mit Pufferlösung aus, bis das Filtrat 10–15 ccm beträgt. Hierauf versetzt man das Filtrat mit 3 ccm Gelatinelösung, 0,3 ccm Toluidin und nach dem Mischen mit 0,5 mg Ammoniumrhodanid-

lösung. Nach dem Mischen wird im Duboscq-Colorimeter 5 Min. später gegen eine einen Überschuß von 10–20% enthaltende Kupferlösung colorimetriert. In 25 *ccm* sind auf diesem Wege 0,005–0,2 *mg* Cu noch zu bestimmen.

N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja¹⁾ befassen sich mit der elektrolytischen Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln. Die Abscheidung wird in alkalischer Lösung auf verkupferten Platinelektroden bei 4–5 Amp. und 70–80° vorgenommen. Da sich an der Kathode außer Zink auch ein organischer Film abscheidet, löst man das Zink von der Elektrode mit 3%iger Schwefelsäure und elektrolysiert nochmals. Zur Zinkbestimmung in der Milch wird die Substanz mit 10–20 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) 30–40 Min. gekocht und dann weiter mit 10–20 *ccm* konz. Schwefelsäure verbrannt. Die salpetersäurefreie Lösung wird alkalisch gemacht und der Elektrolyse unterworfen. In gleicher Weise kann das Zink in Mehl bestimmt werden.

Zur Beschleunigung der Untersuchung von Konserven auf Zinn empfiehlt D. E. Torski²⁾ folgendes Verfahren: Die Substanz wird in einer Porzellanschale im Muffelofen verascht, ohne daß Schmelzen eintritt. Die Asche wird mit Schwefelsäure 1,5–2 Stdn. im Kjeldahlkolben gekocht. Bei Dunkelfärbung behandelt man mit Salpetersäure, deren Überschuß mit Ammoniumoxalat beseitigt wird. Die klare Lösung wird mit Aluminium im Kohlendioxydstrom reduziert. Die weitere Behandlung wird in üblicher Weise vorgenommen.

Eine Methodik der Bestimmung von Bleispuren in fertigen Speisen beschreiben L. F. Romysch und B. S. Gurewitsch³⁾. Die Speise wird getrocknet und mit 25 *ccm* konz. Schwefelsäure zerstört. Man spült mit Wasser um. Nach Ausscheiden des Bleiniederschlags wird filtriert und der Niederschlag in Natriumacetatlösung (10 *ccm* Natriumacetat + 0,25 *ccm* 30%ige Essigsäure) gelöst; die Lösung wird auf 25 *ccm* aufgefüllt. 10 *ccm* davon werden im Colorimeterzylinder mit 1 *ccm* 30%iger Essigsäure und 2,5 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser versetzt und auf 100 *ccm* verdünnt. In einem zweiten Zylinder behandelt man Bleinitratlösung (0,1 *mg* Pb) in derselben Weise und colorimetriert. Zur nephelometrischen Messung werden 10 *ccm* Bleilösung in einem Röhrchen (19,5 × 2,5 *cm*) mit Marke bei 20 *ccm* mit 5 *ccm* Bichromatlösung (1:100) und 5 Tropfen Eisessig versetzt. Nach dem Auffüllen auf 20 *ccm* und nach dem Durchschütteln wird gemessen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Arsens in Nahrungsmitteln wird nach W. S. Fedorowa und A. N. Ssolowjewa⁴⁾ die Substanz mit Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd verbrannt. In letzterem Falle wird das Arsen zunächst mittels schwefliger Säure wieder zur dreiwertigen Form reduziert. Das dreiwertige

¹⁾ Problems Nutrit. (russ.) 6, 59 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2090 (1937). — ²⁾ Konserven-, Obst- u. Gemüseind. (russ.) 1937, S. 26; durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2282 (1937). — ³⁾ Laboratoriumspraxis (russ.) (1937), Nr. 4 S. 29; durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2920 (1937). — ⁴⁾ Problems Nutrit. (russ.) 6, 123 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 885 (1937).

Arsen wird dann in alkalischer Lösung mit Jodlösung titriert. Die Verfasser gehen von 5—10 g fester Substanz oder 50—100 ccm Flüssigkeit aus. Sie verbrennen mit Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und leiten in die Flüssigkeit nach abgeschlossener Verbrennung 10—12 Min. Schwefeldioxyd ein. Der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd wird durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen vertrieben. Nach dem Abkühlen macht man gegen Lackmus bicarbonatalkalisch und titriert mit 0,1 n- oder 0,01 n-Jodlösung. Die Werte sind um 1,2% zu niedrig.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Nahrungsmitteln nimmt auch K. B. Chait¹⁾ Stellung. Es wird folgender Gang vorgeschlagen: In eine Waschflasche gibt man 2—3 g aktiviertes Zink und 20 ccm 10%ige Schwefelsäure. Die zunächst mineralisierte Substanz trägt man durch einen Trichter ein, gegebenenfalls unter Kühlung. Die Aktivierung des Zinks wird so vorgenommen, daß man geschmolzenes Zink mit 1,5% Magnesiumchlorid versetzt und die Schmelze in Wasser gießt. Der bei obiger Behandlung gebildete Arsenwasserstoff wird über ein mit Bleiacetat getränktes Filter gesaugt, das gleichzeitig etwas Quecksilberbromid in alkoholischer Lösung enthält. Hierbei bildet sich die Verbindung $\text{As}(\text{HgBr})_3$, die mit 15%iger Jodkaliumlösung fixiert wird. Nachweisbar sind noch 0,1 γ As. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Eingehende Untersuchungen über die Bestimmung des Verkokungsrückstandes und der flüchtigen Bestandteile fester Brennstoffe hat W. Radmacher²⁾ durchgeführt. Das hierfür im Deutschen Normblatt DIN DVM 3725 festgelegte Verfahren gründet sich auf die „Bochumer Probe“, die allgemein im deutschen Bergbau eingeführt war. Die Methode setzt das Vorhandensein eines Verkokungstiegels aus Platin und eines Bunsenbrenners voraus. Es wurden nunmehr Untersuchungen durchgeführt, um die Bedingungen für ein geeignetes, den technischen Bedürfnissen Rechnung tragendes Verfahren unter Anwendung elektrischer Heizung festzustellen. Systematische Arbeiten hierüber führten zu der Ausarbeitung folgenden Verfahrens, das der genormten Bochumer Methode angeglichen ist:

Die Verkokung wird in einem mit Deckel versehenen Quarztiegel (Hersteller Fa. Heraeus-Quarzschmelze G. m. b. H., Hanau) von 45 mm Höhe, 25 mm lichtem Durchmesser und aufgelegtem, flachem, 4 mm breitem, geschliffenem Rand vorgenommen. Das Gewicht des Tiegels beträgt bei einer Wandstärke von 2 mm ungefähr 27—29 g. Er besitzt ferner an der Außenwand, 15 mm vom oberen Rand entfernt, gleichmäßig verteilt, drei Zapfen von je 5 mm Länge, die zum Einhängen in ein

¹⁾ Problems Nutrit. (russ.) 6, 71 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2089 (1937). — ²⁾ Brennstoffchemie 19, 217, 237 (1938).

Gestell dienen. Eine gleichzeitige Verkokung von 6 Proben ermöglicht ein Gestell aus nichtzundernden Metall-Legierungen, das eine Breite von etwa 95 mm und, einschließlich eines 30 mm langen Streifens, eine Länge von etwa 160 mm aufweist. Es hat 6 runde Öffnungen von etwa 34 mm Durchmesser, einen vorspringenden Streifen, an dem es bequem mit der Zange gefaßt werden kann, und 4 etwa 40 mm hohe Füße.

Als Verkokungssofen dient ein elektrisch geheizter Muffelofen, der auf eine konstante Temperatur von 875° eingestellt werden kann. Seine Wärmekapazität soll so bemessen sein, daß diese Verkokungs-Endtemperatur nach Einführung des darin vorgewärmten Gestells mit sechs kalt eingesetzten leeren Tiegeln in höchstens 7 Min. wieder erreicht wird und 3 Min. lang unverändert gehalten werden kann. Hierfür werden Muffelöfen mit eingebetteten Widerständen und mit Temperaturregler (Stabausdehnungsregler), mit Schornstein und mit einer unter diesem an der Ofenrückwand befindlichen Öffnung zur Einführung eines Thermoelementes sowie mit Türgriff an der linken Ofenseite empfohlen.

Die Verkokungstemperatur soll $875 \pm 10^\circ$ betragen; die Verkokungsdauer wird von dem Zeitpunkt an gerechnet, in dem diese Endtemperatur nach dem Einsetzen der Proben in den auf die Verkokungstemperatur vorgewärmten Ofen wieder erreicht wird, und beträgt 3 Min. Die Beobachtung der Temperatur erfolgt mittels eines ungeschützten Platin-Platinrhodium-Elementes, dessen ungeschützte Lötstelle sich zwischen den mittleren Tiegeln unmittelbar oberhalb der Gestellplatte befindet.

Im übrigen ist die Versuchsdurchführung gleich der im Normblatt DIN DVM 3725 angegebenen. Von der gemäß dem Normblatt DIN DVM 3711 vorbereiteten Probe wird 1 g im Quarztiegel abgewogen und der Tiegel zum Einebnen der Kohleoberfläche einige Male leicht auf einer harten Unterlage aufgestoßen und verschlossen. Nach Beendigung der Verkokung läßt man den Tiegel unter Aufstellen auf eine Eisenplatte erkalten und wägt ihn nach vollkommener Abkühlung (nach etwa 30 Min.) zurück.

Die Verkokung von Einzelproben erfolgt in ähnlicher Weise. Der Tiegel wird jedoch in einen Träger aus Platindraht eingesetzt. Die Verkokungstemperatur von 875° soll im Verlauf von höchstens 3 Min. wieder erreicht werden; darauf wird das Erhitzen noch 3 Min. fortgesetzt. Bei Anthraziten (mit weniger als 12% flüchtigen Bestandteilen in Reinkohle) darf eine Gesamtverkokungsdauer von 6 Min. nicht unterschritten werden.

Die neue Methode der elektrischen Verkokung ist für alle festen Brennstoffe anwendbar. Die Abweichungen der Einzelbestimmungen vom Mittelwert betragen im Höchstfall $\pm 0,2\%$. Durch zahlreiche Beleganalysen wurde ferner nachgewiesen, daß bei Steinkohlen jeder Art, bei Braunkohlen, Briketts und Koksen die neue Methode praktisch die gleichen Ergebnisse liefert wie die genormte Bochumer Methode.

H. Brückner.